

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表平10-507572

(43) 公表日 平成10年(1998) 7月21日

(51) Int.Cl.<sup>9</sup>

識別記号

F I

H 0 1 M 8/02  
4/86  
8/10H 0 1 M 8/02  
4/86  
8/10P  
B

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 59 頁)

(21) 出願番号 特願平8-513186  
 (86) (22) 出願日 平成6年(1994)10月18日  
 (85) 翻訳文提出日 平成9年(1997)4月18日  
 (86) 国際出願番号 P C T / U S 9 4 / 1 1 9 1 1  
 (87) 国際公開番号 W O 9 6 / 1 2 3 1 7  
 (87) 国際公開日 平成8年(1996)4月25日

(71) 出願人 ユニバーシティ オブ サザン カリフォルニア  
 アメリカ合衆国 90089-1661 カリフォルニア州 ロサンジェルス ユニバーシティパーク  
 (71) 出願人 カリフォルニア インスティテュート オブ テクノロジー  
 アメリカ合衆国 91125 カリフォルニア州 パサデナ イーストカリフォルニアブルバード 1201  
 (74) 代理人 弁理士 長谷 照一 (外2名)

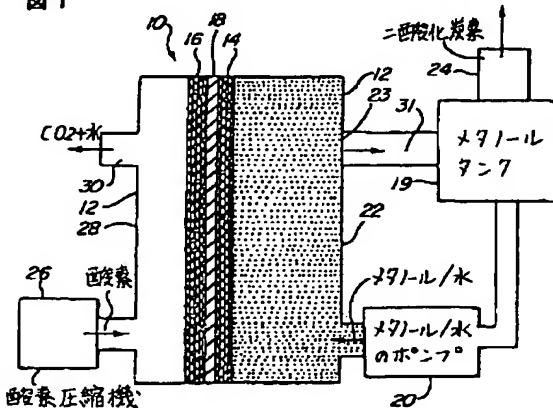
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 有機燃料電池並びにその作動方法およびその電極の製造方法

(57) 【要約】

固体電解質膜(18)を用いる液体有機燃料電池を提供する。例えば、メタノール/水混合物のような有機燃料が電池のアノード(14)を通過して循環され、他方、酸素または空気がカソード(16)を通過して循環される。電池の電解質膜は、ナフィオン(商標)で作ることが好ましい。また、炭素電極構造体の性能の改良方法も提供する。すなわち、大表面積の炭素粒子/テフロン(商標)結合剤構造体をナフィオン/メタノール浴中に浸漬して電極にナフィオン(商標)を含浸させる方法である。この燃料電池のアノードの製法においては、ペルフルオロオクタンスルホン酸を含有する溶液から電極上に金属合金を堆積させる。この酸を含有する燃料添加物および新規な有機燃料についても説明する。

図 1



BEST AVAILABLE COPY

## 【特許請求の範囲】

1. アノード、カソード、電解質、アノードを通して有機燃料を循環させる手段およびカソードを通して酸素を循環させる手段を有してなる液体供給型直接燃料電池において、

電解質として固体高分子電解質膜を採用し、  
実質的に酸電解質のない有機燃料を供給することを含んでなる改良。

2. 請求項1に記載の改良であって、  
前記膜が固体プロトン交換膜であるもの。

3. 請求項2に記載の改良であって、  
前記膜がナフィオン（商標）でできているもの。

4. 請求項2に記載の改良であって、  
前記膜が改変したペルフルオリネートスルホン酸ポリマでできているもの。

5. 請求項2に記載の改良であって、  
前記膜がポリヒドロカーボンスルホン酸ポリマでできているもの。

6. 請求項2に記載の改良であって、  
前記膜が二つ以上のプロトン交換膜の複合物でできているもの。

7. 請求項1に記載の改良であって、  
前記有機燃料がメタノール、ホルムアルデヒドおよびギ酸からなるグループから選択されるもの。

8. 請求項1に記載の改良であって、  
前記有機燃料がジメトキシメタン、トリメトキシメタンおよびトリオキサンからなるグループから選択されるもの。

9. 請求項1に記載の改良であって、

前記アノードが市販の電極に親水性のプロトン導電性で水不溶性のイオノマを含浸させてなるもの。

10. 請求項9に記載の改良であって、  
前記イオノマがナフィオン（商標）であるもの。

11. 請求項9に記載の改良であって、  
前記イオノマがモンモリロナイトクレイであるもの。
12. 請求項9に記載の改良であって、  
前記イオノマがアルコキシセルロースであるもの。
13. 請求項9に記載の改良であって、  
前記イオノマがシクロデキストリンであるもの。
14. 請求項9に記載の改良であって、  
前記イオノマがゼオライトの混合物であるもの。
15. 請求項9に記載の燃料電池であって、  
前記イオノマがリン酸水素ジルコニウムであるもの。
16. アノードと、  
カソードと、  
前記アノードと前記カソードの間に設けられた固体高分子電解質膜と、  
前記アノードを通して液体有機燃料および水の溶液を循環させ、当該溶液は実質的に硫酸を含んでいないものである手段と、  
前記カソードを通して酸素を循環させる手段と  
を備えてなる液体供給型燃料電池。
17. 親水性のプロトン導電性の水不溶性のイオノマを含浸させたアノードと、  
カソードと、  
前記アノードと前記カソードの間に設けられた高分子電解質膜と、  
  
前記アノードを通して液体有機燃料および水の溶液を循環させる手段と、  
前記カソードを通して酸素を循環させる手段と  
を備えてなる液体供給燃料電池。
18. 請求項17に記載の燃料電池であって、  
前記膜が固体プロトン交換膜であるもの。
19. 請求項18に記載の燃料電池であって、  
前記膜がナフィオン（商標）でできているもの。

20. 請求項18に記載の燃料電池であって、  
前記膜が改変したペルフルオリネートスルホン酸ポリマーでできているもの。
21. 請求項18に記載の燃料電池であって、  
前記膜がポリヒドロカーボンスルホン酸ポリマーでできているもの。
22. 請求項18に記載の燃料電池であって、  
前記膜が二つ以上のプロトン交換膜の複合物でできているもの。
23. 請求項17に記載の燃料電池であって、  
前記有機燃料がメタノール、ホルムアルデヒドおよびギ酸からなるグループから選択されるもの。
24. 請求項17に記載の燃料電池であって、  
前記有機燃料がジメトキシメタン、トリメトキシメタンおよびトリオキサンからなるグループから選択されるもの。
25. 請求項17に記載の燃料電池であって、  
前記イオノマーがナフィオン（商標）であるもの。
26. 請求項17に記載の燃料電池であって、  
前記イオノマーがモンモリロナイトクレイであるもの。
27. 請求項17に記載の燃料電池であって、  
  
前記イオノマーがアルコキシセルローズであるもの。
28. 請求項17に記載の燃料電池であって、  
前記イオノマーがシクロデキストリンであるもの。
29. 請求項17に記載の燃料電池であって、  
前記イオノマーがゼオライトの混合物であるもの。
30. 請求項17に記載の燃料電池であって、  
前記イオノマーがリン酸水素ジルコニウムであるもの。
31. アノードチャンバおよびカソードチャンバを有するハウジングと、  
前記ハウジング内に取り付けられ、前記アノードチャンバと前記カソードチャンバを分離するナフィオン（商標）高分子電解質膜と、  
カソードチャンバに面する前記膜の一側面上に形成されたカソードと、



アノードチャンバに面する前記膜の反対面上に形成され、ナフィオン（商標）を含浸させたアノードと、

前記アノードを通して液体有機燃料および水の溶液を循環させる手段と、

前記カソードを通して酸素を循環させる手段と、

前記アノードチャンバから二酸化炭素を抜き取る手段と、

前記カソードチャンバから酸素および水を抜き取る手段と

を備えてなる液体供給燃料電池。

32. 親水性の水不溶性のプロトン導電性のイオノマを含浸させた金属合金を備えてなる電極。

33. バインダで支持された大表面積の炭素粒子でできた炭素構造体を処理する方法であって、

炭素構造体を液体ペルフルオロネートスルホン酸ポリマを含む浴の中に浸漬するステップと、

前記炭素構造体を取り出して乾燥するステップとを含んでなる方法。

34. 請求項33に記載の方法であって、

前記ポリマがメタノール中1%ナフィオン（商標）の溶液であることを特徴とするもの。

35. 請求項33に記載の方法であって、

前記炭素構造体を液体ポリマを含む浴の中に浸漬するステップが5から10分間おこなわれることを特徴とするもの。

36. 請求項33の方法により処理された構造体。

37. 液体供給型燃料電池に使用する電極を製造するのに使用する電着浴において、

前記浴にある量のペルフルオロオクタンスルホン酸を加えることを含む改良。

38. 燃料電池に使用する電極を製造する方法であって、

硫酸中に金属塩を溶解した溶液を含む浴を提供するステップと、

前記浴にペルフルオロオクタンスルホン酸を加えるステップと、

前記浴の中に大表面積炭素電極構造体を配置するステップと、  
前記浴の中にアノードを配置するステップと、  
前記電極の上に所望の量の金属が堆積するまで前記アノードと前記電極との間に電圧を掛けるステップと  
を含んでなる方法。

39. 請求項38に記載の方法であって、  
前記金属塩がヘキサクロロ白金酸およびカリウムペンタクロロアコルテニウムを含む

ことを特徴とする方法。

40. 請求項38に記載の方法であって、  
前記アノードが白金でできている

ことを特徴とする方法。

41. 請求項38に記載の方法であって、  
前記炭素電極構造体がテフロン（商標）バインダと結合した炭素を含む  
ことを特徴とする方法。

42. 請求項38に記載の方法であって、  
前記炭素電極が、15重量%のテフロン（商標）バインダで結合され炭素ペー  
スの繊維層の上に塗布された大表面積炭素を含む  
ことを特徴とする方法。

43. 請求項38に記載の方法であって、  
前記酸が0.01～0.05 Mの範囲の濃度で用意される  
ことを特徴とする方法。

44. 請求項38に記載の方法であって、  
さらに、前記浴から前記電極を抜き出して脱イオン水で洗浄するステップを含  
んでなる  
ことを特徴とする方法。

45. 液体有機燃料電池に使用するための金属イオンがその上に堆積された電  
極を製造する方法であって、

硫酸中に溶解したヘキサクロロ白金酸およびカリウムペンタクロロアコルテニウムの溶液を含む浴を提供し、前記ヘキサクロロ白金酸およびカリウムペンタクロロアコルテニウムが0.01～0.05 Mの範囲の濃度を有するステップと、  
ペルフルオロオクタンスルホン酸を、0.1～1.0グラム／リ

ットルの範囲の濃度で前記浴に加えるステップと、

前記浴の中に大表面積炭素電極を配置し、前記炭素電極構造体は約200メートル／グラムの表面積の炭素粒子とテフロン（商標）バインダの混合物を有し、その混合物が繊維ベースのカーボンペーパーに塗布されているステップと、

前記浴の中に白金電極を配置するステップと、

前記アノードと前記電極との間に、前記電極の上に所望量の白金とルテニウムが堆積してくるまで電圧を掛けるステップと  
を含んでなる方法。

46. 請求項45に記載の方法により製造した電極。

47. 液体供給型燃料電池において、

燃料電池の燃料にある量のペルフルオロオクタンスルホン酸を加えることを含む改良。

48. 請求項47に記載の改良であって、

前記ペルフルオロオクタンスルホン酸が少なくとも0.0001 Mの濃度でもって用意される  
ことを特徴とする改良。

49. 請求項48に記載の改良であって、

前記ペルフルオロオクタンスルホン酸が0.0001 Mから0.01モルの範囲にある  
ことを特徴とする改良。

50. アノードと、

カソードと、

前記アノードを通して液体有機燃料、水、酸電解質およびペルフルオロオクタンスルホン酸添加溶液を循環させる手段と、

前記カソードを通して酸素を循環させる手段と

を備えてなる液体供給型燃料電池。

51. アノードと、

カソードと、

電解質と、

トリオキサン、ジメトキシメタン、およびトリメトキシメタンからなるグループから選択された液体有機燃料を前記アノードを通して循環させる手段と、

前記カソードを通して酸素を循環させる手段と

を備えてなる液体供給型燃料電池。

52. 請求項51に記載の燃料電池であって、

前記燃料が水の中に0.1と2.0Mの間の濃度に溶解していることを特徴とするもの。

53. エネルギーを発生させる方法であって、

液体供給型燃料電池を提供するステップと、

前記液体供給型燃料電池を、トリオキサン、ジメトキシメタン、およびトリメトキシメタンからなるグループから選択された有機燃料を使用して運転するステップと

を含んでなる方法。

**【発明の詳細な説明】****有機燃料電池並びにその作動方法およびその電極の製造方法****発明の背景**発明の起源

本明細書で述べる発明は、N A S Aとの契約に基づいて行った研究でなされた発明であるので、契約当事者が権利を保有すると決定されている一般法 9 6 - 5 1 7 ( 3 5 U S C 2 0 2 ) の規定に従わねばならない。

技術分野

本発明は、概しては、有機燃料電池に関し、詳しくは、液体供給型有機燃料電池に関する。

背景の技術

燃料電池は、燃料の酸化反応によって自由エネルギーが変化して電気エネルギーに変換される電気化学電池である。有機／空気燃料電池の場合、メタノール、ホルムアルデヒドまたはギ酸のような有機燃料がアノードで酸化されて二酸化炭素になり、一方、空気または酸素がカソードで還元されて水になる。有機燃料を利用する燃料電池は、有機燃料の比エネルギーが高いので（例えば、メタノールの比エネルギーは、 $6.232 \text{ Wh/kg}$ である）、固定用途と移動可能な用途の両者の一部にとって極めて魅力的である。

有機／空気燃料電池としては、以下の2種類が知られている。

1. 「間接式」または「再生式 (refomer)」燃料電池：その有機燃料は、触媒反応によって再生処理されて一酸化炭素を含有しない水素になり、このようにして得られた水素が燃料電池のアノードで酸化される。
2. 「直接酸化式」燃料電池：その有機燃料は、予め化学的に修飾されることなく燃料電池中に直接供給され、アノードで酸化される。

直接酸化燃料電池は、燃料を処理する工程が不要である。したがって、直接酸化燃料電池は、重量と容積の面で間接燃料電池を凌ぐかなりの利点がある。直接酸化燃料電池は、蒸気又は液体で供給される有機燃料を使用する。将来有望な現在の技術の直接酸化燃料電池は、一般に、有機燃料と硫酸電解質の液体混合物を

燃料電池のアノードを通過させて循環させる液体供給構造を採用している。

現在の技術の直接メタノール燃料電池は、硫酸の電解質を使用するので、いくつもの問題点がある。硫酸は、腐食性が高いので、硫酸を使用すると、その燃料電池を製造するのに用いる材料が著しく制約される。一般に、高価な耐腐食性材料が必要である。この燃料電池内に生成する硫酸イオンは、電極触媒に吸着する傾向が強いので、燃料の電気酸化の反応が阻害され、燃料電極の性能が低下する。また硫酸は80℃より高い温度で分解する傾向があり、その分解生成物は通常、硫黄を含有しており電極触媒を無力にすることがある。マルチ電池スタックの場合、硫酸電解質を使用すると、寄生短絡電流 (parastic shunt current) を生じることがある。

直接型および間接型両者の代表的な燃料電池は、米国特許第3, 013, 908号、同第3, 113, 049号、同第4, 262, 063号、同第4, 407, 905号、同第4, 390, 603号、

同第4, 612, 261号、同第4, 478, 917号、同第4, 537, 840号、同第4, 562, 123号および同第4, 629, 664号に記載されている。

例えば、米国特許第3, 013, 908号と同第3, 113, 049号には、硫酸の電解質を用いる液体供給直接メタノール燃料電池が記載されている。米国特許第4, 262, 063号、同第4, 390, 603号、同第4, 478, 917号および同第4, 629, 664号には、高分子量電解質または固体プロトン伝導性膜を、イオンを伝導する層(ionically conducting layer)としてアノードとカソードの間に挿入して有機燃料がアノードからカソードへ移動する (cross over) のを減少させるという硫酸ベースメタノール燃料電池の改良が記載されている。イオン伝導層を使用すると、移動を減らす働きがあるが、イオン伝導層は、硫酸電解質としか使用されない。したがって、この燃料電池には、電解質として硫酸を使用する上記の各種の欠点がある。

電解質として硫酸を使用することに伴う上記の問題点に鑑み、電解質として硫酸を必要としない液体供給燃料電池を提供することが望ましい。

液体供給燃料電池の作動特性の改良に加えて、このような燃料電池用の大表面積電気触媒電極の従来の製造法も改良する必要がある。燃料電池の電極の即存の製造法は、かなり時間がかかりかつ高価な方法である。具体的に述べると、電極を製造するには、まず、大表面積の炭素に担持された合金粉末を、通常、約24時間を要する化学的方法で製造する必要がある。炭素に担持された合金粉末を製造したならばテフロン結合剤と混合し、次に炭素繊維ベースの支持体に適用してガス拡散電極 (gas diffusion electrode) が得られる。

テフロン結合剤から生じる不純物を揮発させてテフロンの繊維マトリックスを得るため、この電極を200-300℃まで加熱する。この加熱ステップ中、電極触媒の酸化と焼結が起これ電極の表面の活性が低下することがある。したがって、これらの電極は、再度活性化してから使用する必要がある場合が多い。

また、従来法で製造される電極は、通常、ガス拡散型であり、そして液体燃料によって適当には濡れないので、液体供給型燃料電池には有効に使用できない。一般に、液体供給型燃料電池に使用する燃料酸化電極（アノード）の構造と特性は、水素／酸素燃料電池のようなガス／蒸気供給燃料電池とは全く異なっている。液体供給燃料電池に使用する電極構造体は、極めて多孔質でなければならず、かつ液体燃料溶液は全ての、微細孔を濡らさねばならない。燃料電極で発生する二酸化炭素は、反応領域から有効に放出されなければならぬ。電極を十分に濡らすことは、液体供給燃料電池にとって重要問題であるが、また硫酸の電解質を使用する燃料電池にとっても重要問題である。

上記のことから分かるように、特に液体供給燃料電池に使用する電極の改良製造方法を提供することが望ましい。また、本来、ガス供給燃料電池用に適応されていた電極を、液体供給電池に使用するため改質する方法も案出することが望ましい。

液体供給燃料電池自体を改良しかつ燃料電池の電極の改良製造法を提供するに加えて、新しい有効な燃料を提供することが望ましい。一般に、燃料電池内で完全でかつ効率的な電気化学酸化がなされる液体燃料を提供することが望ましい。直接酸化燃料電池内での有機燃料の有効な利用は、一般にその有機化合物が燃料

電池内のアノードで酸化される際の容易さに左右される。メタノールのような従来

の有機燃料は、電気酸化することはかなり困難である。特に、メタノールのような有機化合物の電気酸化は、多重電子移動 (multiple electron transter) が行われ、いくつもの中間ステップを有する非常に束縛されたプロセス (very hindered process) である。これらのステップで、燃料分子が解離吸着されて、比較的容易に酸化される活性表面種が 成される。解離吸着と表面反応が容易なことによって通常、電気酸化の容易さが決定される。その外の従来の燃料の例えばホルムアルデヒドは、一層容易に酸化されるが他の欠点がある。例えば、毒性が非常に強い。また、ホルムアルデヒドは、極めて水に溶解し易いため、燃料電池のカソードの方に移動するので、燃料電池の性能が低下する。その外の従来の有機燃料、例えばギ酸は、腐食性である。さらに、従来の有機燃料の多くは、電気酸化中、燃料電池の電極を損うので長期間の作動を妨げる。上記のことから明らかなように、メタノール、ホルムアルデヒドおよびギ酸のような従来の有機燃料の欠点を克服する、特に液体供給燃料電池に使用される改良燃料を提供することが望ましい。

#### 発明の概要

本発明の一般的な目的は、改良された直接型液体供給燃料電池を提供することである。本発明の特別の一目的は、硫酸の電解質を必要としない直接型液体供給燃料電池を提供することである。本発明の他の特別な目的は、液体供給燃料電池に用いる電極を十分に濡れさせることである。本発明のさらに他の目的は、硫酸電解質を有する燃料電池で使用する電極を濡らす改良方法を提供することである。本発明のさらに他の特別な目的は、液体供給燃料電池に使用する改

良された燃料を提供することである。

硫酸電解質を必要としない改良された液体供給直接燃料電池を提供する目的は、多孔質でかつ燃料で濡らすことができる電池型アノードと組合わせて固体ポリマー電解質膜を用いることによって、一部達成される。改良液体燃料電池では、



電池型アノード構造体とカソードを、固体ポリマープロトン伝導性膜の両面に結合させて、膜－電極組立て体が形成される。実質的に硫酸を含有しないメタノールと水の溶液を該組立体のアノード側を通過させて循環させる。

固体ポリマー膜は、電気化学的安定性と機械的安定性に優れ、イオン伝導性が高いので、部分的に使用され、かつ電解質とセパレータの両者として機能することができる。また、メタノールの電気酸化および空気または酸素の電気還元反応は、電極／硫酸の界面に比べて電極／膜電解質の界面の方が容易である。この膜を使用すると、120℃と高い温度で燃料電池を作動させることができる。燃料と水の溶液は実質的に硫酸を含有していないので、燃料電池とその付属品に高価な耐腐食性部材は不要である。硫酸電解質が利用されている場合には存在している。燃料と水の溶液中の伝導性イオンが存在していないので、マルチ電池スタック中に寄生分路電流が生じる可能性が実質的になくなる。

上記固体ポリマー電解質としては、プロトン伝導性カチオン交換膜、例えばペルフルオロ化スルホン酸ポリマーの膜：ナフィオン（商標）が好ましい。ナフィオンは、テトラフルオロエチレンとペルフルオロビニルエーテルスルホン酸のコポリマーである。改質ペルフルオロ化スルホン酸ポリマー、ポリ炭化水素スルホン酸、および2種以上のプロトン交換膜の複合体の膜も使用できる。

アノードは、貴金属および非貴金属の白金ベース合金の大表面積

の粒子で製造することが好ましい。有機燃料の電気酸化を行うのに二成分および三成分の組成物を使用することができる。白金を10-90原子百分率の範囲で変化させた組成を有する白金－ルテニウム合金は、メタノールを電気酸化するのに好ましいアノードの電極触媒である。この合金粒子は、微細金属粉末の形態すなわち「担持されていない」形態かつ、または大表面積の炭素材料に担持された形態である。

従来の燃料電池アノード構造体（ガス拡散型）は、液体供給型有機／空気燃料電池に使用するのに適していない。これら従来の電極は、燃料に対する濡れ特性が低い。これら従来の電極は、その濡れ特性を改良する物質でコートすることによって、液体供給型燃料電池用に改質することができる。1000以上の当量を

有するナフィオンが好ましい物質であるがこの添加剤は、液体／触媒界面の界面張力を低下させて電極の細孔と粒子が燃料と水の溶液によって均一に濡れるようになり、電極触媒の利用が促進される。濡れ特性を改良するうえに、ナフィオン添加剤は、固体電解質膜にイオン連続性 (ionic continuity) を付与し、燃料酸化反応で発生したプロトンまたはヒドロニウムイオンを燃料酸化反応によって有効に移動させることができる。さらに、この添加剤によって、電極の細孔から二酸化炭素の離脱が容易になる。添加剤としてペルフルオロ化スルホン酸を使用することによって、アニオン基が電極／電解質の界面に強く吸着されることはない。その結果メタノールの電気酸化反応は、硫酸電解質の場合より容易になる。望ましい特性を有する他の親水性プロトン導電性添加剤としては、モンモリロナイトクレイ、アルコキシセルロース類、シクロデキストリン類、ゼオライト類の混合物およびリン酸水素ジルコニウムがある。

液体供給燃料電池内で作動する電極を改良する目的は、電極を製造するのに用いる電着浴中に添加剤としてペルフルオロオクタンスルホン酸を使用することによって、部分的に達成される。ペルフルオロオクタンスルホン酸を添加剤として使用する電着法は、大表面積の炭素電極構造体を金属塩含有浴内に配置し、アノードを該浴内に配置し、次に所望量の金属が電極に電着するまで、該アノードとカソードの間に電圧を印加するステップで構成されている。金属を電極に電着させた後、電極を浴から取り出して脱イオン水内で洗浄する。

好ましい金属塩としては、ヘキサクロロ白金酸および、カリウムペンタクロロアコルテニウムがある。アノードは白金で構成されている。炭素電極構造体としては、商標テフロン（商標）で販売されているポリテトラフルオロエチレンで結合された大表面積の炭素粒子がある。

硫酸電解質を有する液体供給燃料電池内で電極を十分に濡れさせる目的は、燃料電池の燃料混合物に、添加剤としてペルフルオロオクタンスルホン酸を用いることによって達成される。ペルフルオロオクタンスルホン酸は、0.001～0.1 Mの濃度で有機燃料と水の混合物に添加することが好ましい。

有機燃料電池に使用する新しい燃料を提供する一般目的は、トリメトキシメタ

ン、ジメトキシメタンまたはトリオキサンを使用することによって達成される。これら3種の新しい燃料はすべて、燃料電池内で、電極を損うことなく、高速度で酸化されて二酸化炭素と水になることができる。さらに、トリメトキシメタンもジメトキシメタンもトリオキサンも腐食性ではない。これら3種の新しい燃料の酸化速度は、従来の有機燃料と同等以上である。例えば、ジメト

キシメタンの酸化速度は、同じ温度でメタノールより高い。トリオキサンはホルムアルデヒドと同等の酸化速度を達成している。しかし、トリオキサンは、分子量がホルムアルデヒドよりはるかに高いので、ホルムアルデヒドの分子ほどには容易に燃料電池のカソードの方に移動しない。

トリメトキシメタン、ジメトキシメタンおよびトリオキサンは、上記改良点のいずれかを有する燃料電池に利用することができる。しかし、これら改良燃料は、従来の燃料電池全体を含めて他の有機燃料電池にも有利に使用できる。

これらのことに基づいて、上記本発明の各種一般目的は達成される。本発明の他の目的と利点は、以下の詳細の説明で明らかになるであろう。

#### 図面の簡単な説明

本発明の目的と利点は、以上の詳細な説明と添付図面を参照すれば一層容易に明らかになるであろう。

図1は、本発明の好ましい実施態様にしたがって構成された、固体ポリマー膜を有する改良液体供給有機燃料電池の模式図である。

図2は、図1に示す改良液体供給有機燃料電池を利用するマルチ電池燃料系の模式図である。

図3は、液体有機燃料中での固体ポリマー膜電解質と硫酸電解質の性能を示すグラフである。

図4は、メタノール／空気およびメタノール／酸素の組み合わせ場合の、図1に示す液体供給燃料電池の性能を示すグラフである。

図5は、図1に示す液体供給燃料電池の性能に対する燃料の濃度の効果を示すグラフである。

図6は、図1に示す燃料電池の燃料電極とカソードの分極挙動を示すグラフである。

図7は、流体供給電池に用いる、親水性のプロトン伝導性イオノマー添加剤を含有する電極の製造法を示すブロック図である。

図8は、イオノマー添加剤を含有し、かつ図7に示す方法にしたがって製造された電極におけるメタノール酸化の分極特性を示すグラフである。

図9は、電着浴内にペルフルオロオクタンスルホン酸を使用する、電極の製造方法を示すブロック図である。

図10は、図9に示す方法を実施する際に使用する電気化学電池の模式図である。

図11は、図9の方法を使用して電極を製造する場合の例示分極曲線である。

図12は、硫酸電解質を使用しかつ燃料添加剤としてペルフルオロオクタンスルホン酸を利用する燃料電池の分極曲線を例示するグラフである。

図13は、硫酸電解質を有する半電池内に各種燃料濃度レベルで燃料としてジメトキシメタンを用いる燃料電池の分極曲線を例示するグラフである。

図14は、硫酸電解質を有する半電池内の温度と濃度を変えて、燃料としてジメトキシメタンを用いる燃料電池の分極曲線を例示するグラフである。

図15は、燃料としてジメトキシメタンを用いる図1の燃料電池の、電流密度の関数としての電池電圧を示すグラフである。

図16は、硫酸電解質を有する半電池内に各種燃料濃度レベルで

燃料としてトリメトキシメタンを使用する燃料電池の分極曲線を例示するグラフである。

図17は、硫酸電解質を有する半電池内の温度と濃度を変えて、燃料としてトリメトキシメタンを用いる燃料電池の分極曲線を例示するグラフである。

図18は、燃料としてトリメトキシメタンまたはメタノールを用いる図1の燃料電池の、電流密度の関数としての電池電圧を示すグラフである。

図19は、2モルの硫酸電解質を有する半電池内に種燃料濃度レベルで燃料としてトリメトキシメタンを使用する燃料電池の分極曲線を例示するグラフである

。

図20は、半電池内の硫酸電解質の温度と濃度を変えて、燃料としてトリメトキシメタンを使用する燃料電池の分極曲線を例示するグラフである。

図21は、燃料としてトリメトキシメタンを使用する図1の燃料電池の、電流密度の関数としての電池電圧を例示するグラフである。

#### 発明の詳細な説明

諸図面を参照して、本発明の好ましい実施態様を以下に説明する。最初に個体ポリマー電解質膜およびイオノマーのアノード添加剤を使用する改良液体供給有機燃料電池について、主に図1～6を参照して述べる。次にイオノマー添加剤を有するアノードの製造法について図7～8を参照にして述べる。ペルフルオロオクタンスルホン酸を含有する浴内で電極を製造することによって濡れ特性を改善する方法について図9～11を参照して述べる。燃料添加剤としてペ

ルフルオロオクタンスルホン酸を利用する燃料電池について図12を参照にして説明する。ジメトキシメタン、トリメトキシメタンおよびトリオキサンを燃料として利用する燃料電池について図13～21を参照して説明する。

#### 個体プロトン伝導性電解質膜を利用する燃料電池

図1は、ハウジング12、アノード14、カソード16および個体ポリマープロトン伝導性カチオン交換電解質膜18を備えた液体供給有機燃料電池10を示す。以下に一層詳細に説明するように、アノード14、カソード16および個体ポリマー電解質膜18は、単一の多重層複合構造体が好ましく、これは本明細書では膜一電極組立て呼称する。ポンプ20は、有機燃料と水の溶液をハウジング12のアノード室22内にポンプ輸送するために設置されている。その有機燃料と水の混合物は、出口ポート23から取り出して、メタノールタンク19を有する、図2を参照して以下に説明する再循環システムを通じて再循環される。アノード室で生成した二酸化炭素はタンク19内のポート24を通じて放出される。酸素または空気の圧縮器26が、酸素または空気を、ハウジング12内のカソード室28中に供給するために設けられている。以下に説明する図2は、再循環システムを有する個々の燃料電池のスタッフを組み込んだ燃料電池システムを示す

。図1の燃料電池の以下の詳細な説明は、アノード14、カソード16および膜18の構造と機能を主に中心として行う。

使用する前に、アノード室22は有機燃料と水の混合物で満たし、そしてカソード室28は空気と酸素で満たす。作動中、有機燃料はアノード14を通過して循環され、一方、酸素または空気はカソー

ド室28内にポンプ輸送されカソード16を通過して循環される。電気負荷（図示せず）アノード14とカソード16の間に接続されると、有機燃料の電気酸化がアノード14で起こり、かつ酸素の電気還元がカソード16で起こる。アノードとカソードで異なる反応が起こると、これら2電極間に電圧差が生じる。アノード14での電気酸化で生成した電子が外部負荷（図示せず）を通じて伝導されて最後にカソード16で捕捉される。アノード14で生成した水素イオンとプロトンは膜電解質18を横切ってカソード16にむかって直接輸送される。したがって、電流は、電池を通過するイオンの流れと外部負荷を通過する電子によって保持される。

上記のように、アノード14、カソード16および膜18は、単一の複合体の層構造体を形成している。好ましい実施態様では、膜18は、ペルフルオロ化プロトン交換膜材料のナフィオン（商標）で製造される。ナフィオン（商標）はテトラフルオロエチレンとペルフルオロビニルエーテルスルホン酸のコポリマーであるが他の膜材料も使用できる。例えば、改質ペルフルオロ化スルホン酸ポリマー、ポリ炭化水素スルホン酸および2種以上のプロトン交換膜の複合体の膜が使用できる。

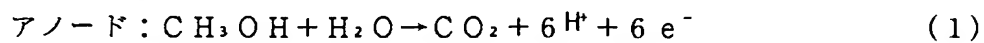
アノード14は、白金-ルテニウム合金の粒子で製造され、これらの粒子は、微細金属粒末としてすなわち「担持されていない」かまたは大表面積の炭素上に分散されすなわち「担持されている」。大表面積の炭素は、米国のC a b o t I n c. 社が提供するV u l c a n X C - 7 2 Aのような材料でもよい。炭素繊維シートのバックング（図示せず）を、電気触媒の粒子と電気接続を行うために使用する。市販のT o r a y（商標）ペーパーを電極バックングシートとして使用する。T o r a y（商標）ペーパーのバックングに担

持された合金電気触媒が米国マサチューセッツ州フラミンガム所在のE-Tek, Inc. 社から入手できる。あるいは、担持されていない電気触媒と担持された電気触媒は、テフロン結合材で結合し、Tora yペーパーバックキング上に塗布してアノードを製造する化学的方法で製造することができる。電気触媒電極を効率的に時間をかけずに製造する方法を以下に詳細に説明する。

第二の金属がスズ、イリジウム、オスミウムまたはレニウムである白金ベースの合金は白金-ルテニウムの代りに使用できる。一般に、合金は、燃料電池に使用される燃料に関連して選択される。白金-ルテニウムがメタノールを電気酸化するのに好ましい。白金-ルテニウムの場合、電気触媒層中に添加する量は0.5~4.0 mg/cm<sup>2</sup>の範囲が好ましい。添加レベルは低いより高い方が一層効率的な電気酸化が実現される。

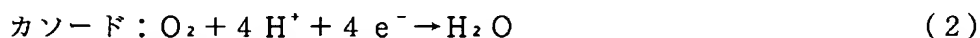
カソード16はガス拡散電極であり、白金粒子が膜18の一方の面に結合されている。カソード16は、膜18のアノード14の反対側の面に結合された担持されていないかまたは担持されている白金で製造することが好ましい。米国のJohnson Matthey Inc. 社から入手できる担持されていない白金黒（燃料電池グレード）または米国のE-Tek, Inc. 社から入手できる担持された白金材料がカソード用に適している。アノードの場合、カソード用の金属粒子を炭素のバックキング材料上にのせることが好ましい。電気触媒粒子を炭素バックキング上に負荷する量は0.5~4.0 mg/cm<sup>2</sup>の範囲が好ましい。電気触媒合金と炭素繊維のバックキングは、10~50重量%のテフロンを含有し、三相界面を生成しかつ酸素の電気還元によって生成した水を効率的に除去するのに必要な疎水性が提供される。

作動中、濃度範囲が0.5~3.0 mol/Lの燃料と水の混合物（酸性またはアルカリ性の電解質を含有していない）を、アノード室22内のアノード14を通過させて循環させる。利用する流速は、10~500 mL/minの範囲が好ましい。燃料と水の混合物がアノード14を通過して循環するとき、代表的なメタノール電池の場合、下記の電気化学反応が起こり電子を放出する。

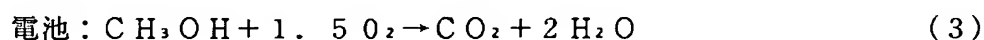


上記反応で生成した二酸化炭素は、燃料と水の溶液とともに出口23を通じて取り出され、気液分離器で該溶液から分離される（図2を参照して以下に説明する）。次に燃料と水の溶液は、ポンプ20で電池内に再循環される。

上記方程式（1）で示す電気化学反応と同時に、電子を捕捉する、酸素の電気還元を行う他の電気化学反応がカソード16に起こり、下記方程式で表される。



方程式（1）と（2）で示される個々の電極反応によって、下記方程式で表される代表的なメタノール燃料電池の総括反応が行われる。



十分に高い濃度の燃料で、 $500\text{mA}/\text{cm}^2$ より高い電流密度

を維持することができる。しかしながら、これらの濃度では、膜18を横切ってカソード16へ向かう燃料の移動速度が、その燃料電池の効率と電気的性能が著しく低下する程度にまで増大する。 $0.5\text{mol}/\text{L}$ より低い濃度では、電池の作動が、 $100\text{mA}/\text{cm}^2$ 未満の電流密度に限定される。低い流速が、低い電流密度の場合に適用可能であることが見出された。高電流密度で作動させる場合、電気化学反応によって生成する二酸化炭素を除くためのみならず、有機燃料のアノードに対する物質輸送速度を増大するため、高い流速が必要である。また低流速によって、燃料の、膜を通過してアノードからカソードへの移動が減少する。

酸素または空気は、 $10 \sim 30\text{psig}$ の範囲の圧力下でカソード16を通過して循環させることが好ましい。外界圧力より高い圧力によって、電気化学反応の部位への酸素の質量輸送が、特に高い電流密度の場合に改善される。カソードにおいて電気化学反応で生成する水は、ポート30を通じて酸素の流れによってカソード室28から移送される。

水に溶解している液体燃料は、アノードで電気酸化されるのに加えて、固体ポリマー電解質膜18を透過して、カソードの電気触媒の表面の酸素と結合する。このプロセスはメタノールを例に挙げて方程式（3）に示されている。この現象は「燃料移動（fuel crossover）」と呼ばれている。燃料の移動によって酸素電



極の作動電位が低下して、有用な電気エネルギーを生成することなく燃料が消費される。一般に、燃料の移動は、効率を低下させ、性能を低下させかつ燃料電池内で熱を生成する寄生反応である。したがって、燃料の移動速度を最小にすることが望ましい。この移動速度は、固体電解質膜を通過する燃料の透過性に比例し、濃度が増大し温度が上昇

するにつれて増大する。含水量が低い固体電解質膜を選ぶことによって、膜の液体燃料に対する透過性を低下させることができる。燃料に対する透過性を低下させると移動速度が低下する。また、分子の大きさが大きい燃料は、拡散係数が、分子の大きさが小さい燃料より小さい。したがって、透過性は、分子の大きさが大きい燃料を選択することによって下げることができる。水溶性の燃料が望ましいとはいえ、溶解性が中位の燃料は低い透過性を示す。高沸点の燃料は蒸発しないので、このような燃料の膜を通じての輸送は液相で行われる。蒸気の透過性は液体より高いので、高沸点の燃料は一般に移動速度が低い。また、液体燃料の濃度は、移動速度を下げるために下げてもよい。疎水性部位と親水性部位が最適に分布しているアノード構造体は、液体燃料によって十分に濡れて電気化学反応が十分に保持され、かつ過剰量の燃料が膜電解質に接近するのを防止する。したがって、アノード構造体を適当に選択すれば、高性能と望ましい低移動速度を得ることができる。

固体電解質膜は60℃より高い温度では水が透過可能なので、かなりの量の水が透過と蒸発によって膜を横切って輸送される。固体電解質膜を通じて輸送される水は水回収システム内で凝縮され次に水タンク（このシステムとタンクについては図2を参照して以下に詳細に説明する）に送られ、その水はアノード室22中に再循環させることができる。

アノード14で生成したプロトンおよびカソード16で生成した水は、プロトン伝導性固体電解質膜18によって二つの電極間を輸送される。膜18の高いプロトン伝導性を維持することは、有機／空気燃料電池を有効に作動させるのに重要である。電解質膜の含水量は、液体燃料と水の混合物と直接接触させることによって維持さ

れる。プロトン伝導性固体ポリマー電解質膜の厚みは、寸法を安定にするため0.05～0.5mmの範囲でなければならない。0.05mmより薄い膜は、機械強度が劣った膜電極組立て体をもたらすが、一方0.5mmより厚い膜は、液体燃料によってそのポリマーが膨潤して極端でかつ損傷を与える寸法の変化を起こした過剰の抵抗値を示す。電解質膜のイオン伝導性は、燃料電池が許容可能な内部抵抗を保有するためには $10\text{ ohm}^{-1}\text{ cm}^{-1}$ より大きくなければならない。上記のように、電解質膜は液体燃料に対する透過性が低くなければならない。ナフィオン膜がプロトン伝導性固体ポリマー電解質膜として有効であることが見出されたが、ナフィオンと特性が類似している、Aciplex (商標) (日本のAsahi Glass Co. 社製造)のようなペルフルオロ化スルホン酸ポリマーの膜および米国のDow Chemical Co. 社が製造しているポリマー膜例えばXUS13204.10も利用できる。ポリエチレンとポリプロピレンスルホン酸の膜、ポリスチレンスルホン酸の膜、および他のポリ炭化水素ベーススルホン酸類の膜 (例えば米国のRAI Corporation社が製造した膜) も、燃料電池が作動する温度と期間によって、使用することができる。酸当量が異なっているかまたは化学組織が異なっているか (例えば酸性基またはポリマーの骨格が修飾されている) または水含量が異なっているかまたは架橋の種類と程度が異なっている (例えば $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  などのような多価カチオンで架橋されている) 2種以上のプロトン伝導性カチオン交換ポリマーからなる複合体の膜を用いて、低い燃料透過性を達成することができる。かような複合体の膜を製造して、高いイオン伝導性、液体燃料に対する低い透過性および優れた電気化学的安定性を達成することができる。

以上の説明から理解されるように、電解質としてプロトン導電性の固体高分子膜を用いることにより、自由な可溶性酸または塩基の電解質の必要なく、液体供給直接酸化型有機燃料電池が得られる。唯一の電解質は、プロトン導電性の固体高分子膜である。液体燃料と水の混合物の中には、自由な形態の酸は存在しない。自由な酸が存在しないので、現用技術の酸ベースの有機物/空気燃料電池において起こりがちな電池部品の酸誘発による腐食が回避される。このことは、燃料

電池および連係サブシステムのための材料選択に相当な柔軟性をもたらす。さらに、液体電解質として水酸化カリウムを含む燃料電池と違って、可溶性の炭酸塩が形成されないので、電池性能が低下しない。また、固体電解質膜の使用により、寄生短絡電流が回避される。

次いで、図2を参照して、図1に示した燃料電池と類似の燃料電池複数をスタックにしたものを採用した燃料電池システムを説明する。この燃料電池システムは、燃料電池のスタック25を含んでおり、それぞれが図1を参照して上記で説明した膜／電極アセンブリを有している。酸素または空気が酸化剤供給装置26により供給される。これは、例えば、酸素供給ポンプ、空気送風ファンまたは空気コンプレッサであってもよい。空気と水の混合物、または酸素と水の混合物は、スタック25から出口ポート30を通して抜き取られ、水回収装置27へと運ばれる。水回収装置27は、水から空気または酸素を分離するように作動する。装置27により分離された空気または酸素の一部は、酸化剤供給装置26へと戻されて、スタック25の中へ再び入れられる。供給装置26には、新鮮な空気または酸素が加えられる。装置27により分離された水は、燃料および水注入装置29に供給され、そこには貯蔵タンク33から例えば

メタノールなどの有機燃料も同じく供給されている。注入装置29は、回収装置27からの水をタンク33からの有機燃料と混ぜ合わせて、水の中に燃料が溶解した水／燃料溶液を生ずる。

注入装置29により作られた燃料／水溶液は、循環タンク35の中へと供給される。二酸化炭素を含んだ燃料／水混合物は、ポート23を通してスタック25から抜き取られて、熱交換機37を通過して循環タンクの中へと供給される。よって、循環タンク35は、注入装置29からの燃料／水の溶液と熱交換機37からの炭酸ガス含有の燃料／水溶液との両方を受ける。循環タンク35は、燃料／水混合物から二酸化炭素を抜き出して、通気口39を通過して二酸化炭素を放出する。その結果残った燃料／水の溶液は、ポンプ20を通過してスタック25の中へと供給される。循環タンク35は、スタック25と熱交換機37の間に位置させて、熱交換機の前で二酸化炭素を取り除いて熱交換機の働きを向上させることでも

きる。

図2に図解された種々の要素部分の作動について、以下にさらに詳しく説明する。循環タンク35は、広い頂部空間を有する塔である。注入装置29から受けた液体の燃料／水混合物は、その塔の天辺の中へ加えられる。中に二酸化炭素を有する燃料／水混合物は、塔の底部分の中へと供給される。燃料／水混合物から開放された二酸化炭素ガスは、その頂部空間の中に蓄積されていき、最終的には排出される。換わって、二酸化炭素を含有する燃料／水混合物は、セルガード（商標）またはゴアテックス（商標）のような微孔材料管の束の中を通すことにより、微孔材料の管の壁を通してガスを放出させながら、液体燃料が管の軸に沿って流れるようにすることもできる。セルガード [Celgard]（商標）およびゴアテックス [GoreTex]（商標）は、米国のCelanese Corp. およびGore Associationの登録商標である。

燃料／水混合物から二酸化炭素を分離するためには、スタック25のアノードチャンバの中にスタティックな再循環システム（図示せず）を用いて、外部循環タンクを設ける必要をなくすることもできる。そのようなシステムでは、二酸化炭素の泡は、生来の浮力のために、アノードチャンバ内を垂直に上昇しようとする。気泡を取り囲む液体燃料混合物との粘性相互作用により、液体燃料を出口ポート23の方向に上向きに引き連れる。一旦アノードチャンバを外に出ると、液体はガスを開放し、周囲と熱交換をして冷え、電池内の液体よりも濃度が高くなる。そのより濃度の高い液体は、アノードチャンバの底部の中へ入口ポートを通して供給される。ポンプに電気エネルギーを費やす代わりに、スタティックな再循環システムは電池内で発生する熱およびガスをうまく利用するものである。前述のプロセスは、静的な再循環システムの基本原理を形成するものであるが、ここではこれ以上詳細に説明しない。スタティックな再循環システムを使用すると、燃料電池が作動することのできる方向付けを制限することになり、静的な応用にのみ実行可能であるかも知れない。

#### ナフィオン（商標）電解質膜を有する燃料電池のための試験結果

硫酸電解質およびナフィオン（商標）電解質に対するメタノールの電気酸化の

挙動は、電気化学電池（図示していないが、以下に図10に示す電着電池に類似したもの）における静電流分極測定法（galvanostatic polarization measurement）により研究されてきた。電池は、作用電極、白金対向電極および参照電極からなっている。作用電極は、選択した電解質と液体燃料を含有する溶液の内部で分

極している。参照電極に対する作用電極の電位をモニターする。

図3は、ナフィオン（商標）および硫酸の電解質中でのメタノール酸化の挙動について、分極曲線、つまり、ミリアンペア毎平方センチメートル（ $\text{mA}/\text{cm}^2$ ）で表す電流密度に対する分極を示す。ここで、曲線41は、0.5Mの硫酸電解質についての分極を示し、曲線43は、ナフィオン（商標）電解質についての分極を示す。分極は、NHEに対する電位で表してある。ここに、NHEは、基準水素電極を意味する。これらの曲線は、1Mの水中メタノール混合液からなる燃料について60℃における測定データを表している。図3から分かるように、分極損失は、電極がナフィオン（商標）に接触しているときの方が硫酸に接触しているときよりも小さい。よって、メタノールの電気酸化の挙動は、電解質がナフィオン（商標）であるときにより容易であると結論することができる。これらの観察結果は、電気酸化の挙動を妨げる正の電位のとき、電極／硫酸界面で硫酸イオンの強い吸着が起こる、という事実により説明づけられる。このような吸着は、電解質としてナフィオン（商標）を用いたときは、そのようなイオンができないので、発生しない。また、電極／硫酸界面に比べて、電極／ナフィオン（商標）界面において酸素または空気の電気還元 of 挙動が助長されると信じられている。この後者の効果は、ナフィオン（商標）中への酸素の可溶性がより高いため、および強く吸着したアニオンが存在しないためであろうと思われる。したがって、電解質としてプロトン導電性の固体高分子膜を使用すると、両方の電極の反応の挙動にとって有利であり、そして硫酸電解質の欠点を克服できる。

また、硫酸電解質は、80℃より上の温度で分解する。分解による生成物が個々の電極の性能を減じる。ナフィオン（商標）のよう

な固体高分子電解質の電気化学的安定性および熱的安定性は、硫酸のそれよりも相当に高く、固体高分子電解質は、120℃もの高温で使用可能である。したがって、プロトン導電性の固体高分子膜を使用すると、120℃のような高温で長期間の燃料電池作動が可能となり、さらなる利点もたらされる。というのは、燃料の電気酸化および酸素の電気還元の手動が温度が上がると、ずっと容易に起こるからである。

図4は、図2に示した燃料電池の性能を、メタノールと酸素の組合せおよびメタノールと空気の組合せについて65℃で作動させた場合を示す。図4において、燃料電池の電圧が軸32に沿って表され、電流密度が軸34に沿ってmA/cm<sup>2</sup>で表されている。曲線36は、メタノールと酸素の組合せの性能を示し、曲線38は、メタノールと空気の組合せの性能を示す。ここで分かるように、純粋な酸素を使う方が、空気より僅かによい性能を呈する。

図5は、電池の性能に対する燃料濃度の効果を示す。燃料電池の電位が軸40に沿って示され、電流密度が軸42に沿ってmA/cm<sup>2</sup>で示されている。曲線44は、2.0モルのメタノール溶液について華氏150度のときの性能を示す。曲線46は、0.5モルのメタノール混合液について華氏140度のときの性能を示す。曲線48は、4.0Mのメタノール混合液について華氏160度のときの性能を示す。これから分かるように、2.0Mメタノール混合液が最良の総合特性を提供している。また、図5は、燃料電池が合理的に高い電圧を維持しながら、300mA/cm<sup>2</sup>もの高い電流密度を維持できることを示している。特に、2.0モルのメタノール混合液は、ほぼ300mA/cm<sup>2</sup>で0.4ボルトを超える電圧を提供する。図5に示した性能は、以前の有機燃料電池の性能を超

える有意な改善を表している。

燃料電池のアノードおよびカソードの分極作用が、図6に、軸50に沿って電圧をとり、軸52に沿って電流密度をとって、mA/cm<sup>2</sup>で表した電流密度の関数として示されている。曲線54は、2.0モルの混合液について華氏150度のときの分極作用を示す。曲線56は、燃料についての分極作用を示し、曲線58は、酸素についての分極作用を示す。

### 液体供給型燃料電池のためのアノード構造体

液体供給燃料電池のためのアノード構造体は、従来の燃料電池のそれとは全く異なっていなければならない。従来の燃料電池は、ガス、液体および固体の平衡をもたらすことのできるガス拡散型の電極構造体を採用している。しかしながら、液体供給型の燃料電池には、バッテリーに類似のアノード構造体が必要である。アノード構造体は、多孔質でなければならず、そして液体燃料を濡らすことができなければならない。加えて、その構造体は、電子をアノード電流コレクタ（カーボンペーパー）へ、そして水素／ヒドロニウムイオンをナフィオン（商標）電解質膜へと、効果的に運ぶために、電子の導電性とイオンの導電性の両方を有していなければならない。さらに、アノード構造体は、アノードにおける好都合なガス放出特性を確保するのに助けとならなければならない。

液体供給型の燃料電池のために必要な電極は、特別仕様で作ることもできるし、または商業的に入手可能な従来のガス拡散電極を適当な添加物で改変することもできる。

### イオノマ添加物での電極の含浸

電極触媒層および炭素繊維製アノード支持体14（図1）は、好ましくは、ナフィオン（商標）のような親水性のプロトン導電高分子添加物で含浸するのがよい。添加物は、プロトンおよび電気酸化反応で作られるヒドロニウムを効果的に運ぶことができるように、アノードの内部に、部分的に、設けられる。イオノマ添加物は、電極の細孔を液体の燃料／水の溶液により均一に濡らすのを促進することとして、電極触媒のよりよい利用をも実現している。アニオンの吸着が減ることによるメタノールの電気酸化の挙動も、改善される。さらに、イオノマ添加物を使用することにより、アノードのための好都合なガス放出特性を確保することの助けとなる。

アノード添加物を効果的であらせるためには、添加物は、親水性で、プロトン導電性で、電気化学的に安定であるべきであり、液体燃料の酸化の挙動を妨げるべきでない。ナフィオン（商標）は、これらの基準を満足し、好ましいアノード添加物である。ナフィオン（商標）と同じ効果を有すると期待されている他の親

水性、プロトン導電性添加物には、モンモリロナイトクレー、ゼオライト、アルコキシセルロース、シクロデキストリン、およびリン酸水素ジルコニウムがある。

図7は、アノードにナフィオン（商標）のようなイオノマ添加物を含浸させることに係わるステップを示すブロック図である。最初に炭素電極構造体を調製する。大表面積電極触媒とテフロン（商標）バインダの混合物を東レ（商標）炭素繊維ペーパに塗布したものを採用した商業的に入手可能な大表面積炭素の電極構造体を使用してもよい。電極触媒作用の電極もまた、ポリテトラフルオロエチレンのエマルジョンであるTFE-30（商標）を使用して大表面積触媒粒子および東レ（商標）ペーパ（両者ともE-Tek, Inc.

から入手可能である）で調製してもよい。これらの構造体は、前出の部分要素の材料で調製することができるが、直接E-Tekから任意の寸法で前もって作られた構造体入手することもできる。

ステップ302で、0.5～5%のイオノマ添加物を含む溶液（Aldrich Chemical Co. またはSolution Technologies Inc. により供給される溶液のメタノールまたはイソプロパノールによる適度な希釈による）中に電極触媒粒子を5～10分浸すことにより、電極がナフィオン（商標）のようなイオノマ添加物で含浸される。次いで、ステップ304で溶液から電極を取り出し、空气中または減圧中で20～60℃の範囲の温度で乾燥して、ナフィオン（商標）溶液に関連した高級アルコールの残留物を揮発させる。所望の複合物（電極触媒の重量の2～10%の範囲にある）が得られるまで、含浸ステップ302～304を繰り返す。0.1から0.5 mg/cm<sup>2</sup>の充填が模範的である。電極複合物の添加物が10%を超過すると、燃料電池の内部抵抗の増加と固体高分子電解質膜の付着性の悪化をもたらす結果となり得る。複合物への添加物が2%より少ないと、改善された電極性能を典型的に得ることができない。

電極触媒粒子から含浸電極を形成するために、電極触媒粒子がイソプロパノールで1%まで希釈したナフィオン（商標）の溶液の中に混合される。次いで、そ



の溶媒を蒸発するに任せて、濃厚な混合液にする。次いで、その濃厚な混合液を、東レ（商標）ペーパーの上に塗布し、電極触媒の薄い層を形成する。約200平方メートル毎グラムの大表面積粒子の混合液を東レ（商標）ペーパーに塗布したものが模範的である。ここで、注目してほしいが、このようにして形成した電極触媒層は、ナフィオン（商標）のみを有し、テフロン

（商標）は有していない。このようにして調製した電極を、次いで、減圧中で60℃で1時間乾燥して高級アルコールの残留物を除去し、その後で液体燃料電池で利用できるものとなる。

上述した手法に従って、商業的に入手可能な大表面積白金—スズ電極をナフィオン（商標）で含浸した。図8は、図10（下記）の電池と類似のしかし硫酸電解質を含んだ半電池の中で測定して、ナフィオン（商標）含浸電極の性能を、含浸しない電極と比較している。とりわけ、図8は、液体ホルムアルデヒド燃料（1モル）の中で硫酸電解質（0.5モル）を用いたときの分極測定を示す。 $\text{mA}/\text{cm}^2$ で表した電流密度を軸306に沿って示し、ボルトで表した電位を軸308に沿って示す。曲線310は、ナフィオン（商標）を含まない白金—スズ電極についての静電流分極曲線（galvanostatic polarization curve）である。曲線312は、ナフィオン（商標）で含浸してない白金—スズ電極についての静電流分極曲線である。

図8から、ナフィオン（商標）含浸電極を有する方が含浸してない電極を有するものよりもずっと大きな電流密度を得ることができるのが分かる。事実、含浸してない電極のものでは、ホルムアルデヒドの酸化がほんの僅かしか起こらない。ナフィオン（商標）を添加すると、このように劇的な改善をもたらす。加えて、静電流分極曲線にヒステリシスがないことは、これらのコーティングが安定であることを意味している。

以上これまで説明してきたものは、イオノマ添加物で含浸した液体供給燃料電池の改良アノードである。アノードにイオノマ添加物を含ませて製造する方法についても、説明した。発明の詳細な説明の残りの部分では、電極を製造するために使用する電着浴中の添加

物として、および燃料中の直接添加物としてペルフルオロオクタンスルホン酸を使用することについて、説明を行う。

#### ペルフルオロオクタンスルホン酸添加物を使用した電極の電着

図9～11を参照して、有機燃料電池に使用するための電極を製造する方法について、以下に詳細に説明する。この方法は、上述の液体有機燃料電池に使用するためのカソードを製造するのに採用して非常に有利である。しかしながら、図9～11の方法により調製された電極は、種々の有機燃料電池に今までのものの代替として使用することもできる。

まず、図9を参照して、アノードを製造する方法の諸ステップを説明する。最初に、ステップ200において、繊維ベースのカーボンペーパーに大表面積カーボン粒子とテフロン（商標）バインダの混合物を塗布することにより炭素電極構造体を調製する。好ましくは、炭素粒子は、200平方メートル毎グラム ( $\text{m}^2/\text{g}$ ) の表面積を有する。適切な炭素粒子の基板、Vulcan XC-72と称するもの、がE-Tek Inc. から入手可能である。重量で15%の割合になるようにテフロン（商標）バインダを添加するのが好ましい。繊維ベースのカーボンペーパーは、好ましくは東レ（商標）ペーパーであり、同様にE-Tek Incorporatedから入手可能である。炭素構造体は、前記の部分要素材料から調製してもよい。あるいはその代わりに、直接E-Tek Inc. から市販の予め作られた構造体が2インチ×2インチの正方形で入手可能である。

ステップ202において、硫酸の中にヘキサクロロ白金酸 (IV) とカリウムペンタクロロアコルテニウム (III) を溶解して電着

浴が調製される。好ましくは、結果として得られる金属イオン濃度は、0.01～0.05 Mの範囲内がよい。また、好ましくは、硫酸は、1 Mの濃度がよい。以上の複合物は、炭素電極構造体上に白金-ルテニウムの電着をするために採用されている。代わりに別の溶液を採用してもよい。例えば、白金-スズ電着を得るのに、硫酸中に塩化第二スズ組成物を溶解する。

主として溶液の加水分解を防ぐために、硫酸の中に金属イオンの塩を溶解する。ルテニウムを電着するために、上記で得た溶液は、より高い酸化状態の形成を

避けるために脱気するのが好ましい。ステップ204において、高純度のペルフルオロオクタンスルホン酸（C-8酸）が浴に加えられる。C-8酸は、好ましくは、0.1～1.0グラム毎リットルの範囲の濃度まで加えるのがよい。C-8酸は、炭素粒子を完全に濡らすのを容易にするために用意される。C-8酸は、電氣的に不活性で、構造体の内部の金属部分に特に吸着することはない。したがって、C-8酸は、続く電着プロセスにとって無害である。C-8酸の添加が高度に有益であることが分かった。そして、おそらく、電極にうまく電着させるためには必要なことである。

ステップ206では、ステップ200でできた炭素電極構造体を、ステップ204でできた電着浴の中に配置する。白金電極もその浴の中に配置する。他の金属イオンの電着のために、代替のアノード材料を採用してもよい。

次いで、ステップ208で、炭素電極構造体と白金アノードの間に電圧を印加する。電圧は、白金-ルテニウムの電着が炭素電極上に約 $5\text{ mg/cm}^2$ の装荷量になるまで約5から10分間掛ける。好ましくは、硫酸水銀の基準電極に対しておおよそ0.8Vの電

圧を掛ける。

炭素電極の上に所望の量の金属が電着された後、ステップ210で電極を取り出し、脱イオン水で洗浄する。好ましくは、電極は、循環する脱イオン水中で少なくとも3回、各回15分間、洗浄するのがよい。洗浄のステップは、主として、炭素電極の表面から吸収されている塩化物および硫酸イオンを除去するために設けられている。この洗浄ステップは、非常に望ましく、そして有機燃料電池に使用する効果的な電極を作り出すためにはおそらく必要不可欠であることが分かった。ステップ206の製造方法で得られた電極は、かなりの量の微細構造を持った非常に均一な「綿玉」形の粒子を有していることが分かった。平均粒径は、0.1ミクロンのオーダーにあることが分かった。

図9の方法を実行するのに使用する電着装置のセットアップを図10に示す。具体的にいうと、図10は、単一の炭素構造体電極214、一対の白金対向電極（つまり、アノード）216および参照電極218を含んでなる三電極型の電池

212を示す。電極は、全て、上述の金属/C-8酸溶液で形成された浴220の中に配置されている。電気接片222および224が浴220の上方で電池212の内部側面に配置されている。磁気スターラ226が浴220の内部に配置されていて、浴のかきまぜと循環を容易にしている。循環水ジャケット228が、電池内の温度を調整するのに使用するために電池212の周りに設けられている。白金アノードは、ファインガラスのフリット230の中に配置されており、ガラスフリットは、アノードの酸化生成物がカソードの中へと拡散していかないように、アノードをカソードから絶縁するために設けられている。

参照電極214は、水銀/硫酸第一水銀の参照電極である。参照

電極は、炭素電極構造体214の電位を監視し制御するために設けられている。好ましくは、静電位的 (potentiostatic) および静電流的 (galvanostatic) の両方の制御方法が採用される。合金電着の組成物は、上記に要約したが、浴の組成を選択することにより、そして電極電着を金属電着のための限界電流密度より十分上の電流密度で実行することによって制御される。適正な浴組成を選択するときには、組成物内の金属の電気化学的当量について正規化することが重要である。

作動中は、アノードからカソードへと通過する電荷の量が検出され、電着された材料の分量を監視するのに用いられる。この点において、全電荷の各測定値から水素放出反応に使われた電荷の量を差し引かなければならない。丁度よい電着は、作動条件および触媒の所望装荷量によるが、典型的には、5から10分の期間内に生ずる。

電極の電位を監視し制御するのに使用する監視装置は、そのような装置の作用および作動が当業者によく知られているので、図10には示されていない。

図11は、図7の電着用電池内で図9の方法を使用して電着した模範的な電極の性能を示す。図11において、NHEに対する電位をのボルト単位で軸240に沿って取り、電流密度をmA/cm<sup>2</sup>の単位で軸242に沿って取ってある。曲線246は、前記に従って5mg/cm<sup>2</sup>の装荷量にするための炭素で支持した白金-ルテニウム合金電極について、静電流分極曲線を示す。曲線246は、

$1\text{ mg}/\text{cm}^2$ の装荷量を有する電極についての静電流分極を示す。いずれの場合も、電極は、半電池内の硫酸電解質の内部において採用された。その燃料電池は、1モルのメタノールと0.5モルの硫酸からなる有機燃料を含んでいて、60℃で作動させた。装荷量が

$5\text{ mg}/\text{cm}^2$ のとき、電極は、NHEに対して0.45ボルトで $100\text{ mA}/\text{cm}^2$ の連続した電流密度を維持している。

図11に示した結果は、図9の方法に従って製造した電極を使用して達成されるであろう性能の模範例である。電着条件および合金組成の適正な最適化により、さらなる性能向上が達成されるであろう。よって、上述した特定の条件や濃度は、必ずしも最適であるものではなく、電極を製造するための現在分かっているベストモードを表しているに過ぎない。

#### 燃料添加剤としてのペルフルオロオクタン sulfon 酸 (C-8 酸)

電着浴中における添加剤としてのC-8酸の使用は以上に述べた。C-8酸は、硫酸電解質を用いた液体供給型燃料電池の燃料中における添加剤として加えることが有利であることも確定された。特に、分子式 $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{SO}_3\text{H}$ を有し、0.001~0.1Mの濃度の直鎖C-8酸は、液体供給型燃料電池中で優れた湿潤剤であることが見いだされた。

図12は、添加剤としてのC-8酸の使用を、この添加剤が欠如した燃料電池と比較した実験結果を示す。特に、図12は、硫酸電解質中でテフロン（商標）被覆された大表面積の炭素に担持された白金と白金合金の電極を用いた半電池の実験結果を示す。この結果は、図10に示した電池と同様な半電池を用いて得られた。図12は、鉛直軸400に沿ったNHEに対する電位と、水平軸402に沿った $\text{mA}/\text{cm}^2$ での電流密度を示す。4つの曲線は、添加剤なし（曲線404）と、0.0001Mの添加剤（曲線406）と、0.0001Mの添加剤（曲線408）と、0.01Mの添加剤（曲線412）を含む燃料についての分極を示すものである。

図12からわかるように、C-8添加剤の添加は、分極をどちらかというとは相

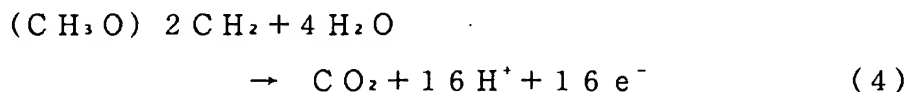
当に減少させる。図示されてはいないが、全く硫酸なしで0.1Mの純粋なC-8酸溶液を用いて、メタノールの酸化も調査された。分極曲線（図示省略）は、ペルフルオロオクタン sulfon イオンの存在により反応速度論が影響されないことを示している。

したがって図12は、商業的に入手可能なテフロン（商標）被覆された燃料電池電極を採用する場合には、少なくとも電解質として硫酸を採用した燃料電池にとっては、0.001Mまたはそれ以上の濃度範囲のC-8酸を添加剤として使用することが、液体燃料溶液に対し有用であることを実証している。

残りの図に関して、液体供給型燃料電池に使用する3つの新しい燃料が述べられている。その燃料は、ジメトキシメタン、トリメトキシメタン及びトリオキサンである。

#### 液体供給型燃料電池のための燃料としてのジメトキシメタン

図13～15は、有機直接液体供給型燃料電池への燃料としてジメトキシメタン（DMM）を使用してなされた実験の結果を示す。使用に際しては、DMMは約0.1～2Mの範囲の濃度にまで水が混ぜられて燃料電池に供給された。他の濃度もまた有効であろう。燃料電池は通常の設計のものでもよいし、上述した1つまたはそれ以上の改良を含んでいてもよい。燃料電池の中で、DMMは電池のアノードで電気酸化される。DMMの電気酸化は、一連の解離ステップとそれに続く二酸化炭素及び水を生成する表面反応を含んでいる。この電気化学反応は次式で与えられる。



DMMの電気酸化をテストする実験は、図10に示す温度制御を備えた電池と同様の半電池で、Pt-SnまたはPt-Ruの電気触媒電極と共に0.5Mの硫酸電解質を用いてなされた。図13に示す静電流分極曲線は、いくつかの異なる燃料濃度での白金-スズ電極についてのDMMの電気酸化特性を示す。この白金-スズ電極は、マサチューセッツ州、Framingham所在のEtec, Inc. から得られるVulcan XC-72上に担持された0.5mg/cm<sup>2</sup>

$\text{m}^2$ の全金属からなるガス拡散タイプのものである。図13では、電流密度は軸500に沿って示され、(NHEに対する電位で見た)分極は軸502に沿って与えられている。曲線504、506、508及び510は、それぞれ0.1M、0.5M、1M及び2Mなる濃度のDMMについての分極を示している。図13は、濃度が増大すればDMMの酸化の挙動を改善することを示している。図13の曲線は、0.1MのC-8酸と共に電解質として0.5Mの硫酸を採用した半電池で測定された。この測定は室温でなされた。

DMMはメタノールよりもかなり負の電位で酸化されうることが見いだされた。また、温度が酸化の速度にかなり影響を与えることも見いだされた。しかしながら、DMMは41℃という低い沸点を有している。したがって、DMMをこの沸点よりも高い温度で液体供給型燃料電池に使用しようとする試みには困難が生じる。

図14は、2つの異なる温度における2つの異なる濃度についての分極を示す。電流密度は軸512に沿って与えられ、(NHEに対する電位で見た)分極は軸514に沿って与えられる。曲線51

6は、室温における1Mの濃度のDMMについての分極を示す。曲線518は、55℃における2Mの濃度のDMMについての分極を示す。見ればわかるように、より高い温度でより高い濃度を使用すれば、改善された分極が達成される。また、図13の曲線510と図14の曲線518との比較は、同じ濃度レベルについて温度の増大が改善された分極を生じることを示す。したがって、温度の増大は改善された電気酸化の挙動という結果を生じることが確信される。

図13及び14に示された半電池の実験に加えて、燃料電池の実験も、燃料電池におけるDMMの有効性を検証するものになされた。燃料電池におけるDMMの直接酸化は、図1及び2で上述したような液体供給型燃料電池で行われた。したがって、この燃料電池は、電解質としてプロトン導電性の固体高分子膜(ナフィオン(商標)117)を採用した。この膜電極アセンブリは、酸素を減少させるために、担持されていない白金-ルテニウムの触媒層( $4\text{mg}/\text{cm}^2$ )からなる燃料酸化電極と、ガス拡散タイプの担持されていない白金電極から構成さ

れている。この燃料電池は、燃料酸化側にはDMMの1 Mの溶液を、カソード側には20 p s iの酸素を使用した。

DMMの酸化生成物の分析は、メタノールだけを示している。メタノールは、DMMが二酸化炭素及び水になる酸化におけるあり得る中間生成物とみなされる。しかしながら、燃料電池システムはメタノールと両立可能であり、メタノールも最終的には二酸化炭素及び水に酸化されるから、中間生成物としてのメタノールの存在は関心事ではない。

燃料としてDMMを使用する液体供給型直接酸化燃料電池の電流-電圧特性は、図15に示されている。この燃料電池は37℃で作

動された。図15において、mA/cm<sup>2</sup>での電流密度は軸520に沿って与えられている。ボルトでの電池電圧は軸522に沿って与えられている。曲線524は、上述した1 MのDMM溶液について、電池電圧を電流密度の関数として示している。図15からわかるように、DMMでの電池電圧は50 mA/cm<sup>2</sup>で0.25 Vに到達し、これはメタノールで達成された（図示省略）のと同程度の高さである。より高い温度で、またPt-Sn触媒を使用して作動させることにより、更により性能が達成されるだろう。DMMの低い沸点は、ガス供給タイプの作動に対する候補にもなる。

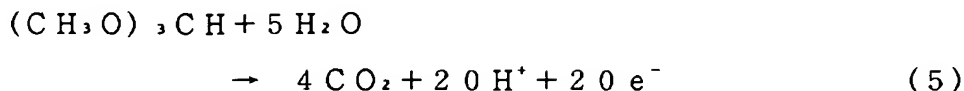
したがって、半電池及び全電池の測定から、DMMは非常に高い速度で酸化されることが可能であることが見いだされた。したがって、DMMは直接酸化型燃料電池での使用に優れた燃料であるが確信される。また、DMMは無毒性であり、低蒸気圧の液体であり、容易な取扱いを許容する。これに加えてDMMは、通常の技法により天然ガス（メタン）から合成できる。

#### 液体供給型燃料電池のための燃料としてのトリメトキシメタン

図16～18は、有機直接液体供給型燃料電池への燃料としてトリメトキシメタン（TMM）を使用してなされた実験の結果を示す。DMMに関して上述したように、使用に際しては、TMMは約0.1～2 Mの範囲の濃度にまで水が混ぜられて燃料電池に供給された。他の濃度もまた有効であろう。燃料電池は通常的设计のものでもよいし、上述した1つまたはそれ以上の改良を含んでいてもよい



。燃料電池の中で、TMMは電池のアノードで電気酸化される。TMMの電気化学的酸化は、次の作用により示される。



TMMの電気酸化を検証する実験は、図10に示す温度制御を備えた電池と同様の半電池で、0.01MのC-8酸を含む0.5Mの硫酸電解質と共にPt-Sn電極を使用してなされた。これらの半電池の実験結果は、図16及び17に示されている。

図16は、上述したPt-Sn電極でのいくつかの異なる濃度のTMMについての静電流分極曲線を与えるものである。このPt-Sn電極はガス拡散タイプのものであり、マサチューセッツ州、Framingham所在のEtec, Inc. から得られるVulcan XC-72上に担持された $0.5\text{mg}/\text{cm}^2$ の全金属からなるものである。図16では、 $\text{mA}/\text{cm}^2$ での電流密度が軸600に沿って与えられ、(NHEに対する電位で見た)分極は軸602に沿って与えられている。曲線604、606、608及び610は、それぞれ0.1M、0.5M、1M及び2Mなる濃度のTMMについての分極を示している。図16は、より高い濃度レベルにおいて改善された分極が達成されることを示している。図16に示された全ての測定結果は室温で得られた。

TMMはメタノールよりもかなり負の電位で酸化されうることが見いだされた。また、温度がTMMの酸化速度に影響を及ぼすことも見いだされた。図17は、2つの異なる濃度で2つの異なる温度での分極を示す。図17では、 $\text{mA}/\text{cm}^2$ での電流密度が軸612に沿って与えられ、(NHEに対する電位で見た)分極は軸614に沿って与えられる。曲線616は室温における1MのTMM濃度についての分極を示し、一方、曲線618は55℃における2Mの

濃度のTMMについての分極を示す。図17の曲線は、0.01MのC-8酸を含む0.5Mの硫酸電解質中でPt-Sn電極を使用して得られた。見ればわかるように、より高い温度でより高い濃度を使用すれば、改善された分極が達成さ

れる。図17の曲線618と図16の曲線610との比較は、同じ濃度レベルについて温度の増大が改善された分極を生じることを示す。図示されていないが、60℃という温度では、TMMの酸化の速度は25℃のときの2倍であることが見いだされた。

図16及び17に示された半電池の実験に加えて、全燃料電池の実験も、燃料電池におけるTMMの有効性を検証するのになされた。燃料電池におけるTMMの直接酸化は、図1及び2で上述したタイプの液体供給型燃料電池で行われた。したがって、この燃料電池は、電解質としてプロトン導電性の固体高分子膜（ナフィオン（商標）117）を使用した。この燃料電池の膜電極アセンブリは、酸素を減少させるために、担持されていない白金-ルテニウムの触媒層（ $4\text{ mg/cm}^2$ ）と、ガス拡散タイプの担持されていない白金電極を含んでいる。この燃料電池は、燃料酸化側にはTMMの2Mの溶液を、カソード側には20 psiの酸素を使用した。

DMMに関するのと同様、TMMの酸化生成物の分析はメタノールだけを示しており、メタノールはTMMが二酸化炭素及び水になる酸化におけるあり得る中間生成物とみなされる。メタノールは最終的には二酸化炭素及び水に酸化されるから、メタノールと両立可能である燃料電池にとっては、中間生成物としてのメタノールの存在は関心事ではない。

上述した液体供給型直接酸化燃料電池の電流-電圧特性は、TMMとメタノールの両方について、図18に示されている。 $\text{mA/cm}^2$

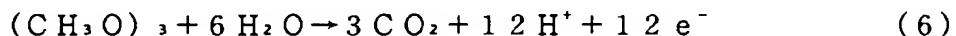
$\text{m}^2$ での電流密度は軸620に沿って与えられ、電池電圧は軸622に沿って与えられている。曲線624は、1Mの濃度のTMMについて、電池電圧を電流密度の関数として示している。曲線626は、1Mの濃度のメタノールについての同じものを示している。図18に示された測定は、65℃で得られた。図示されていないが、90℃で、TMMでは電池電圧は $300\text{ mA/cm}^2$ で0.52 Vに達し、これはメタノールで得られるよりも高い値である。

したがって、半電池及び全電池の測定から、DMMと同様、TMMは非常に高い速度で酸化されることが可能であることが見いだされた。またDMMと同様、

TMMは無毒性であり、低蒸気圧の液体であり、容易な取扱いを許容し、また通常の方法により天然ガス（メタン）から合成できる。

#### 液体供給型燃料電池のための燃料としてのトリオキサン

図19～21は、有機直接液体供給型燃料電池への燃料としてトリオキサンを使用してなされた実験の結果を示す。DMM及びTMMに関して上述したように、使用に際しては、トリオキサンは約0.1～2Mの範囲の濃度にまで水が混ぜられて燃料電池に供給された。他の濃度もまた有効であろう。燃料電池は通常的设计のものでもよいし、上述した1つまたはそれ以上の改良を含んでいてもよい。燃料電池の中で、トリオキサンは電池のアノードで電気酸化される。トリオキサンの電気化学的酸化は、次の作用により示される。



トリオキサンの電気酸化を検証する実験は、図10に示す温度制

御を備えた電池と同様の半電池で、0.01MのC-8酸を含む0.5M～2, 0Mの硫酸電解質と共にPt-Sn電極を使用してなされた。これらの半電池の実験結果は、図19及び20に示されている。

図19は、上述したPt-Sn電極でのいくつかの異なる濃度のトリオキサンについての静電流分極曲線を与えるものである。このPt-Sn電極はガス拡散タイプのものであり、マサチューセッツ州、Framingham所在のEtec, Inc. から得られるVulcan XC-72上に担持された0.5mg/cm<sup>2</sup>の全貴金属からなるものである。図19では、mA/cm<sup>2</sup>での電流密度が軸700に沿って与えられ、(NHEに対する電位で見た)分極は軸702に沿って与えられている。曲線704、706、708及び710は、それぞれ0.1M、0.5M、1M及び2Mなる濃度のトリオキサンについての分極を示している。図19は、より高い濃度レベルにおいて改善された分極が達成されることを示している。図19に示された全ての測定結果は55℃で得られた。

したがって、トリオキサンについては、増大する燃料濃度は酸化速度の増大という結果を生じる。また図19からわかるように、100mA/cm<sup>2</sup>に達する電流密度がNHEに対して0.4Vという電位において得られる。この性能はホ

ホルムアルデヒドで達成される性能に匹敵する。図示されてはいないが、サイクリックボルタンメトリーの研究は、トリオキサンの酸化のメカニズムが電気酸化の前におけるホルムアルデヒドへの分解を含まないことを確定した。

また、電解質の酸濃度の増大も電気酸化速度の増大という結果を生じるということも見いだされた。図20は、4つの異なる電解質濃度及び2つの異なる温度における分極を示す。図20では、mA

$\text{cm}^2$ での電流密度が軸712に沿って与えられ、(NHEに対する電位での)分極は軸714に沿って与えられている。曲線716は、室温における0.5 Mの電解質濃度についての分極を示している。曲線720は、65℃における1 Mの電解質濃度についての分極を示している。最後に、曲線722は、65℃における2 Mの電解質濃度についての分極を示している。曲線716～722の全部について、トリオキサンの濃度は2 Mであった。

図20の曲線は、0.01 MのC-8酸を含む硫酸電解質中でPt-Sn電極を使用して得られた。見ればわかるように、より高い温度でより高い濃度を使用すれば、改善された分極が達成される。したがって、ナフィオン(商標)は10 Mの硫酸と同等の酸性度を示すので、電解質としてナフィオン(商標)を用いれば非常に高い電気酸化速度が期待できるということが予想された。

図19及び20に示された半電池の実験に加えて、全燃料電池の実験も、燃料電池におけるトリオキサンの有効性を検証するためになされた。燃料電池におけるトリオキサンの直接酸化は、図1及び2で上述したタイプの液体供給型燃料電池で行われた。したがって、この燃料電池は、電解質としてプロトン導電性の固体高分子膜(ナフィオン(商標)117)を使用した。この燃料電池は、燃料酸化側にはトリオキサンの1 Mの溶液を、カソード側には20 p s iの酸素を使用した。

DMM及びTMMに関するのと同様、トリオキサンの酸化生成物の分析はメタノールだけを示しており、メタノールはTMMが二酸化炭素及び水になる酸化におけるあり得る中間生成物とみなされる。メタノールは最終的には二酸化炭素及び水に酸化されるから、メタノールと両立可能である燃料電池にとっては、中間

生成物としての

メタノールの存在は関心事ではない。

上述した液体供給型直接酸化燃料電池の電流－電圧特性は、トリオキサンについて、図21に示されている。 $\text{mA}/\text{cm}^2$ での電流密度は軸724に沿って与えられ、電池電圧は軸726に沿って与えられている。曲線728は、1Mの濃度のトリオキサンについて、電池電圧を電流密度の関数として示している。図21に示された測定は、60℃で得られた。図21に示された性能は、Pt-Ru電極よりはむしろ白金－スズ電極を使用することによりかなり改善されるであろう。

トリオキサン／酸素燃料電池における移動の測定 (measurement of crossover) (図示省略) は、移動速度 (rate of crossover) がメタノール燃料電池におけるものよりも少なくとも5倍低いことを示唆する。上述のように移動は燃料電池の効率及び性能に影響を与えるので、減少された移動速度はきわめて好ましい。

したがって、半電池及び全電池の測定から、DMM及びTMMと同様、トリオキサンは非常に高い速度で酸化されることが可能であることが見いだされた。

### 結論

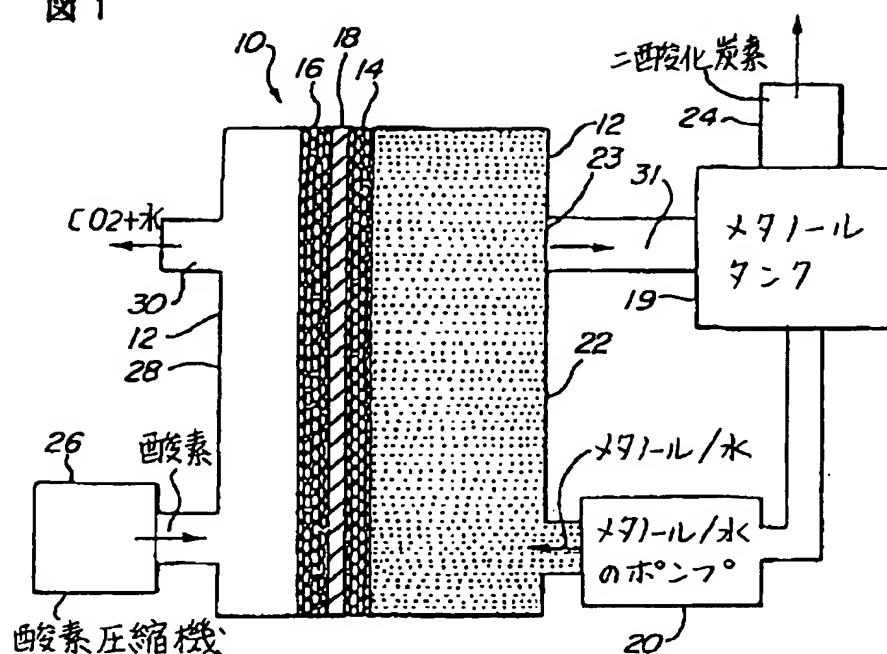
改良された電解質及び電極構造、電極を組み立てるための改良された方法、燃料性能を改良するための添加剤並びに3つの新しい燃料のセットを含む、液体供給型燃料電池に対する種々の改良が説明された。この種々の改良は別々に実施してもよいし、また大部分は、更に高い性能を達成するために組み合わせられてもよい。しかしながら、上述した燃料への添加剤としてC-8酸を使用することは、硫酸のような酸電解質を採用した燃料電池についてのみ有効であると

期待され、プロトン交換膜で構成された燃料電池を用いて採用されれば有効でないかもしれない、ということに留意すべきである。

ここに開示された方法、実施例及び実験結果は、本発明の単なる図示及び説明であり、本発明の範囲を限定するものと解釈されるべきではない。

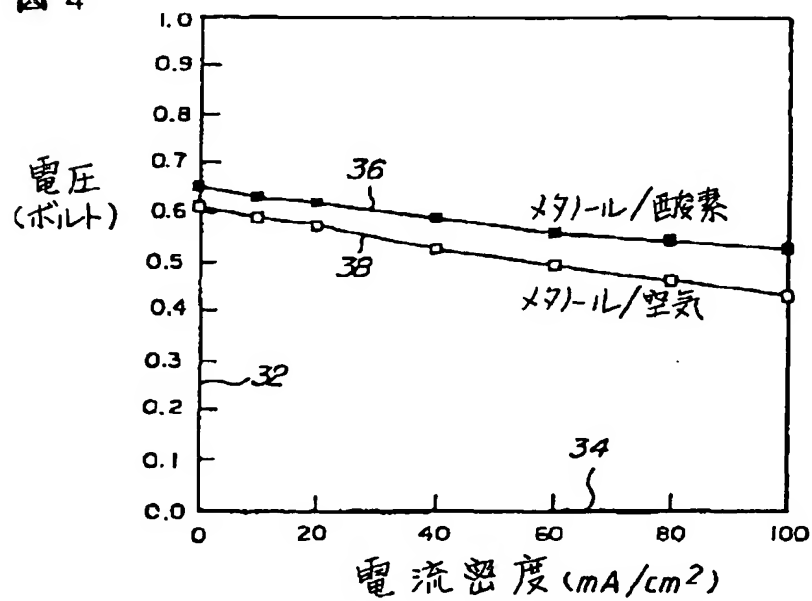
【図1】

図 1



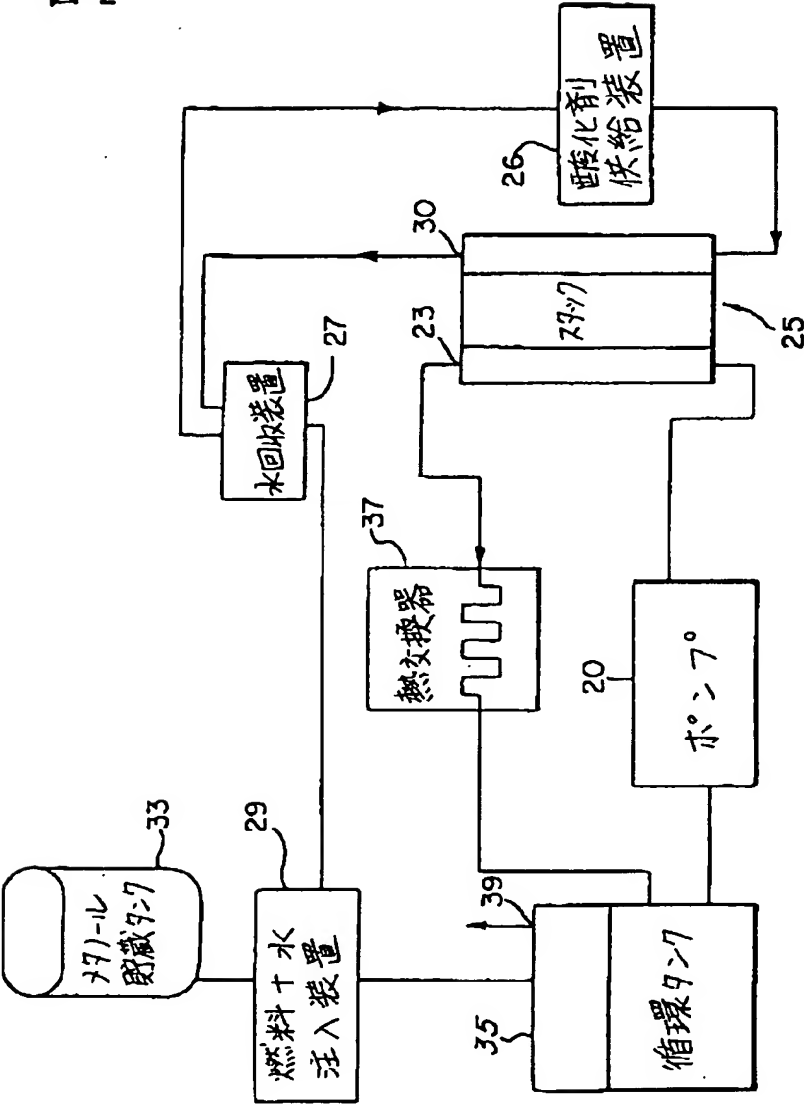
【図4】

図 4



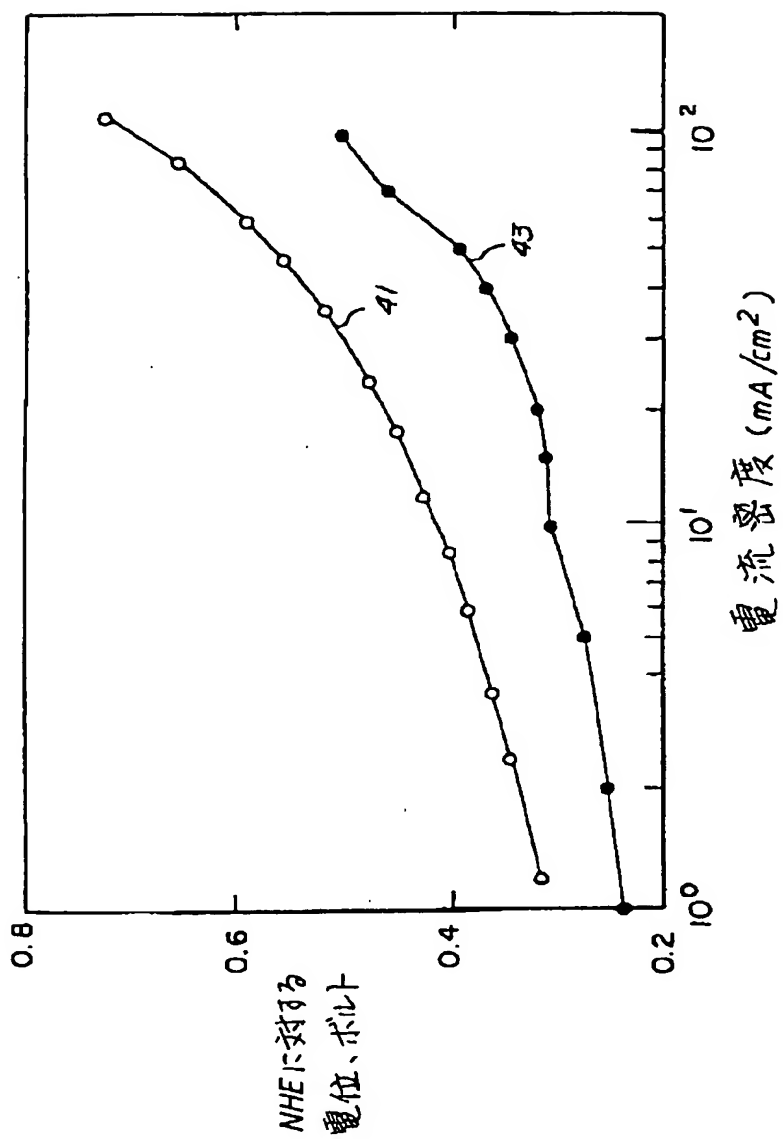
【図2】

図 2



【図3】

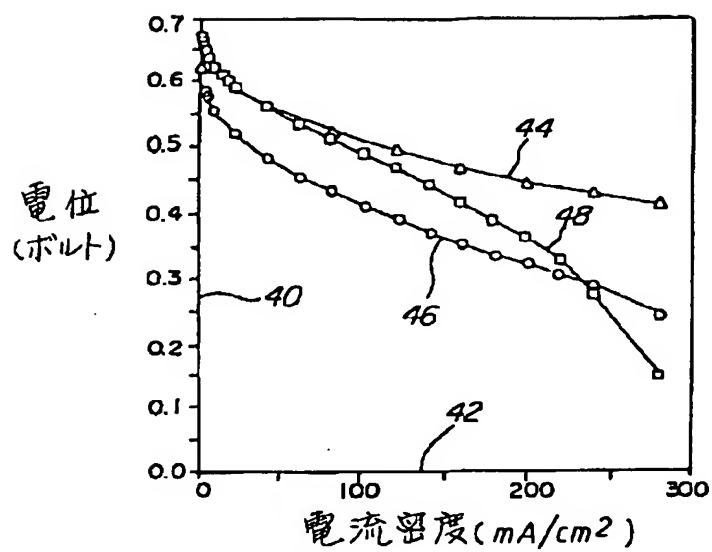
図3





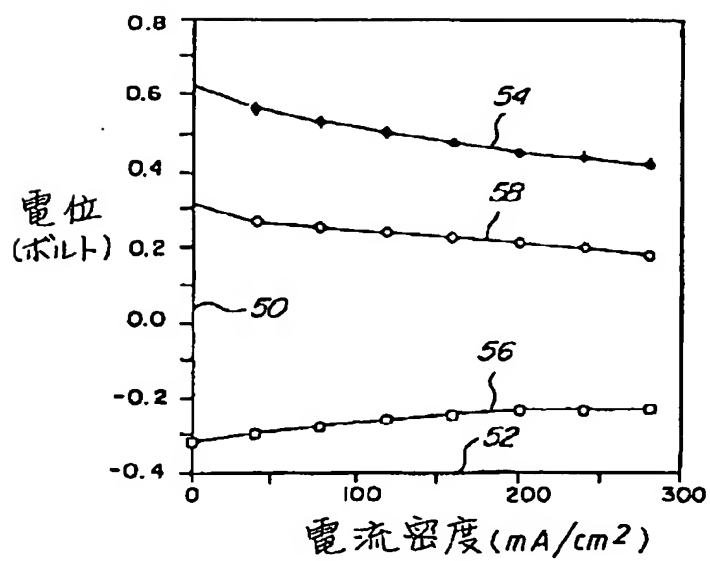
【図5】

図 5



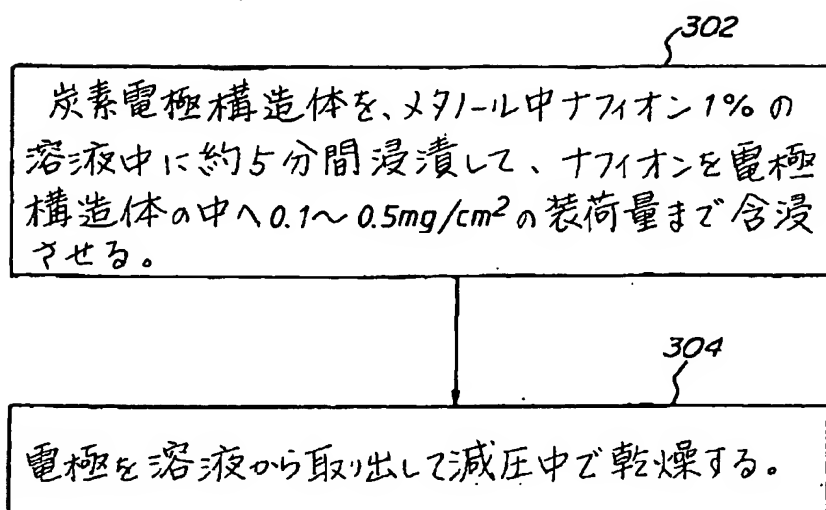
【図6】

図 6



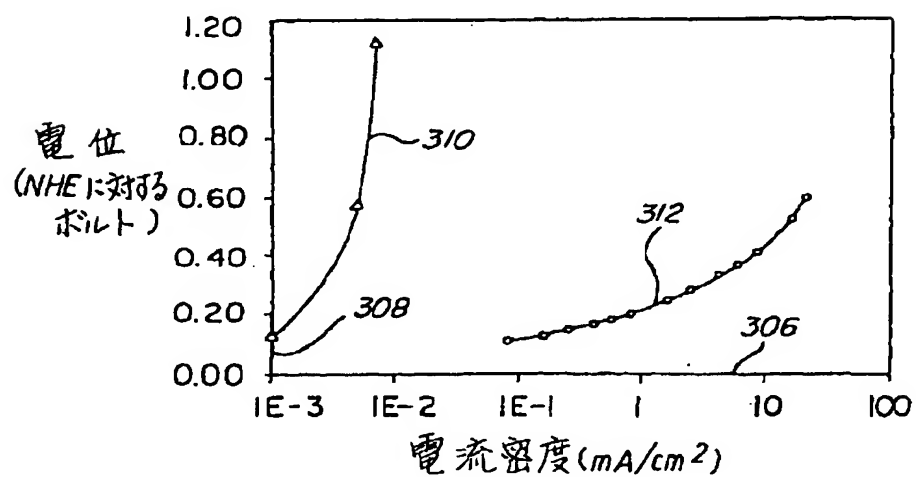
【図7】

図7



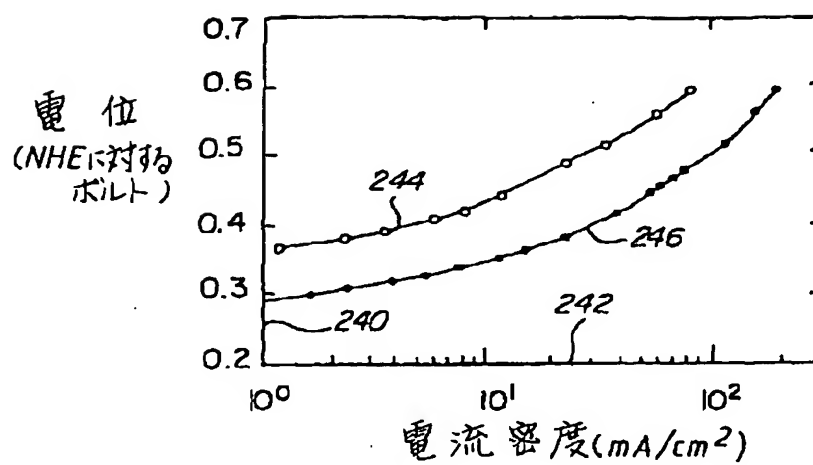
【図8】

図8



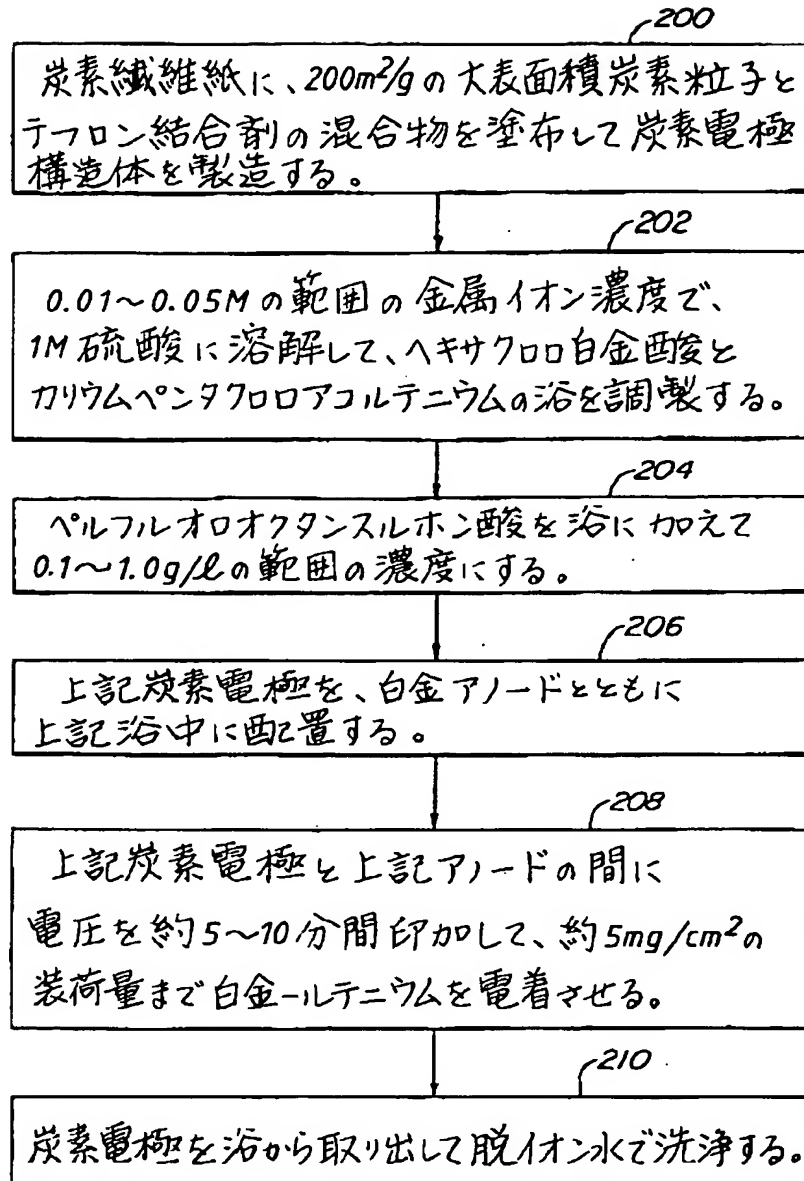
【図11】

図 11



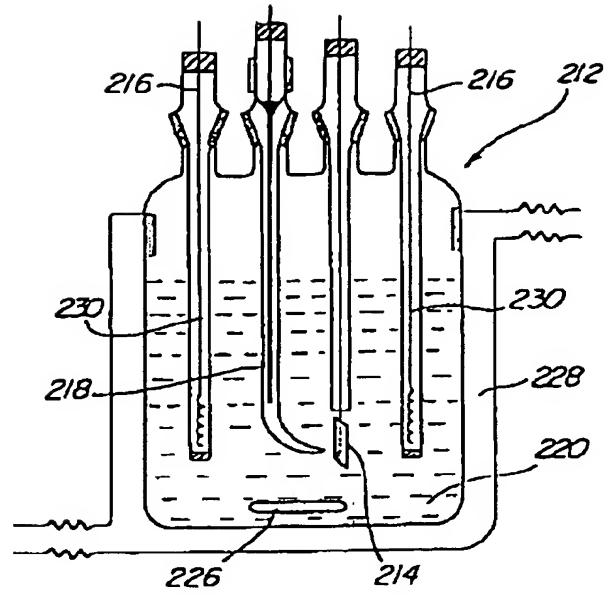
【図9】

図 9



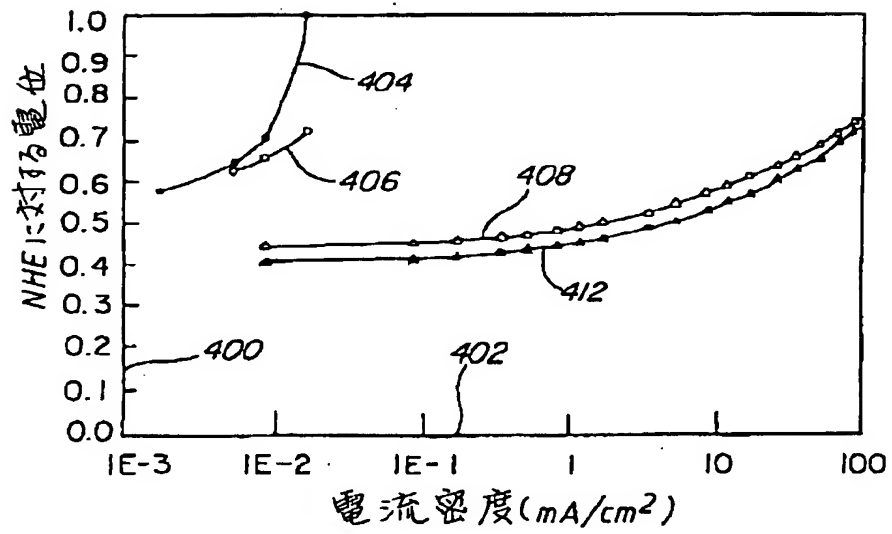
【図10】

図 10



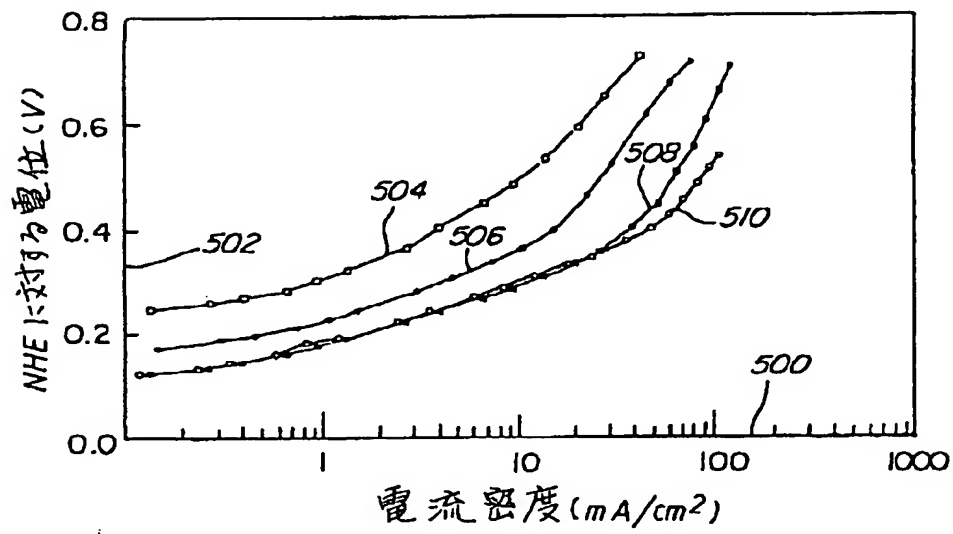
【図12】

図 12



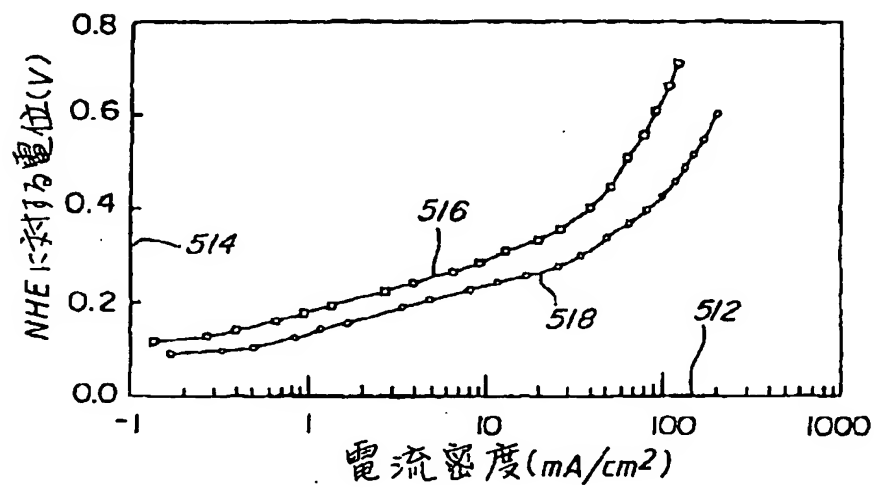
【図13】

図13



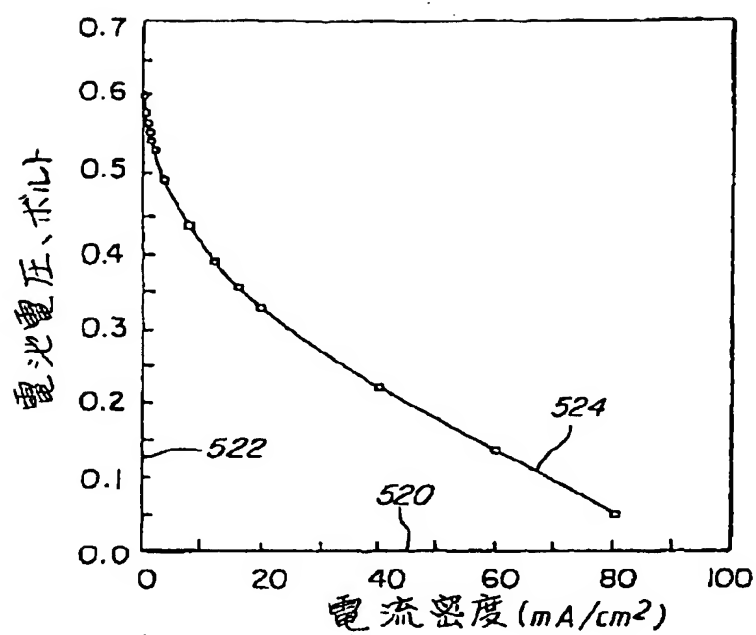
【図14】

図14



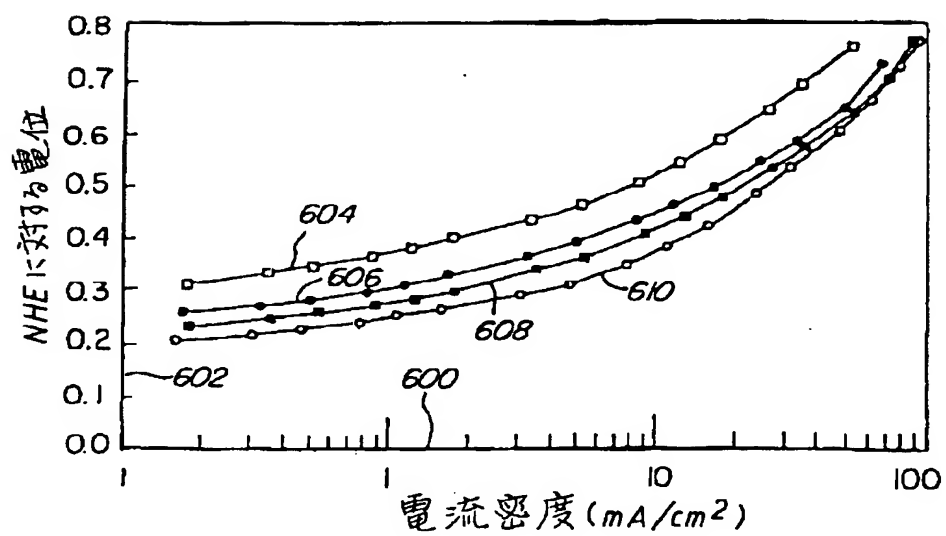
【図15】

図 15



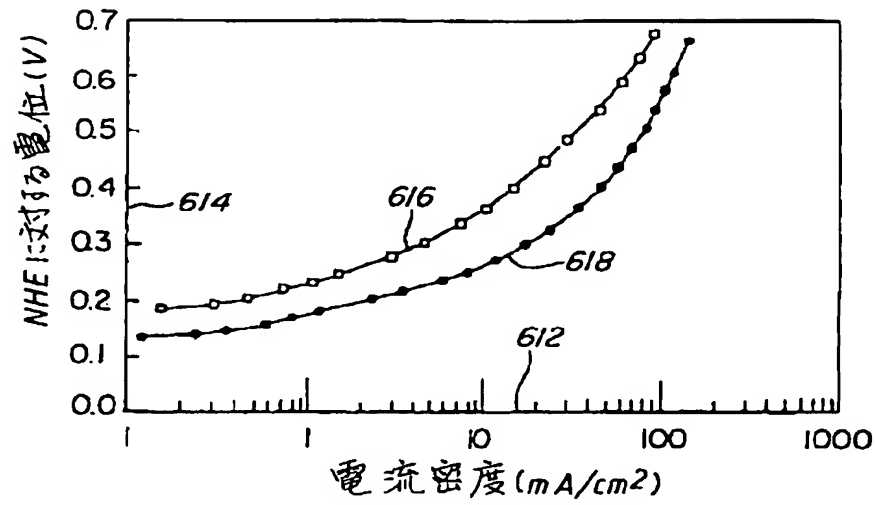
【図16】

図 16



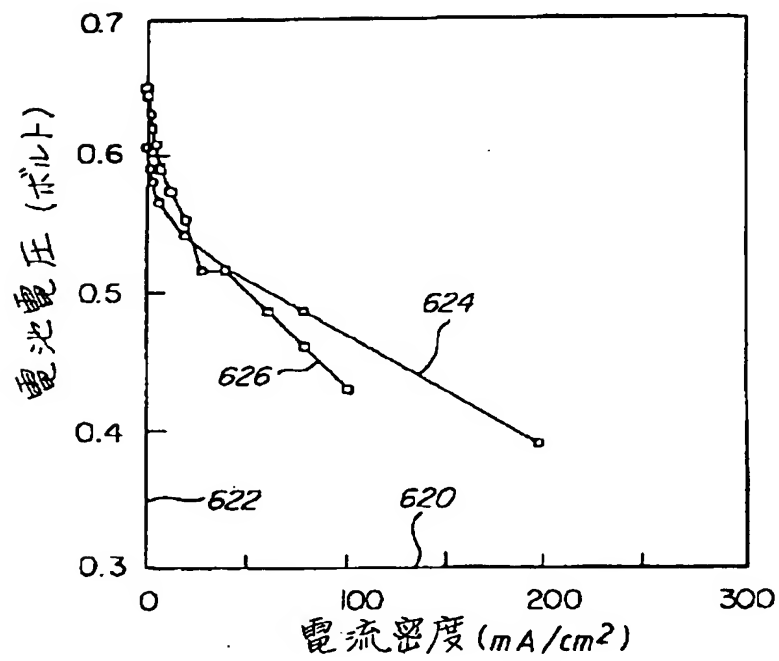
【図17】

図 17



【図18】

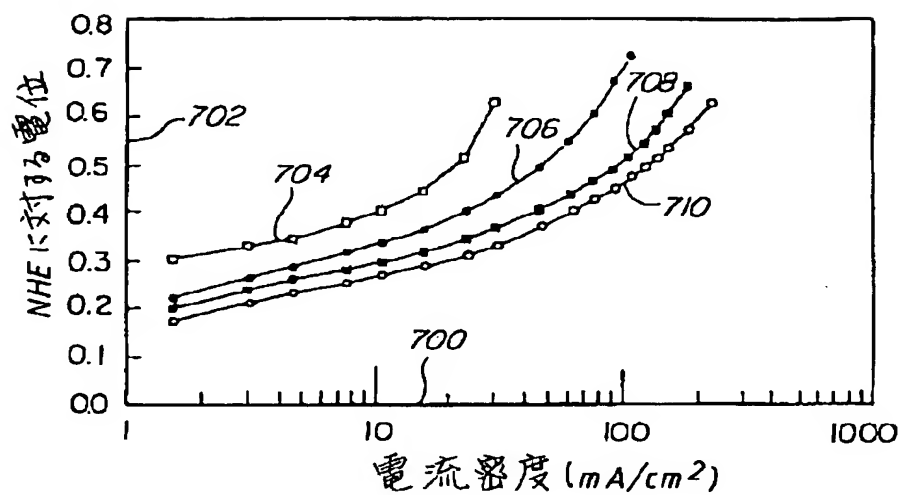
図 18





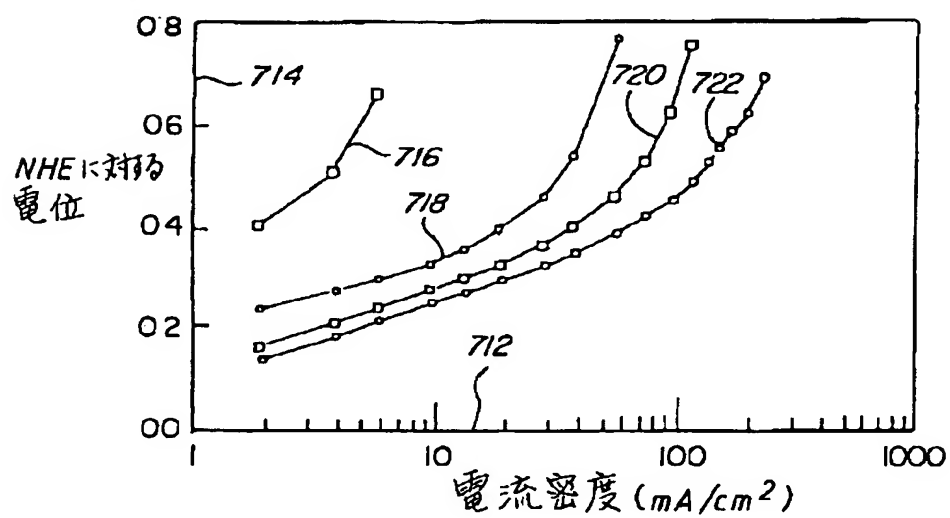
【図19】

図 19



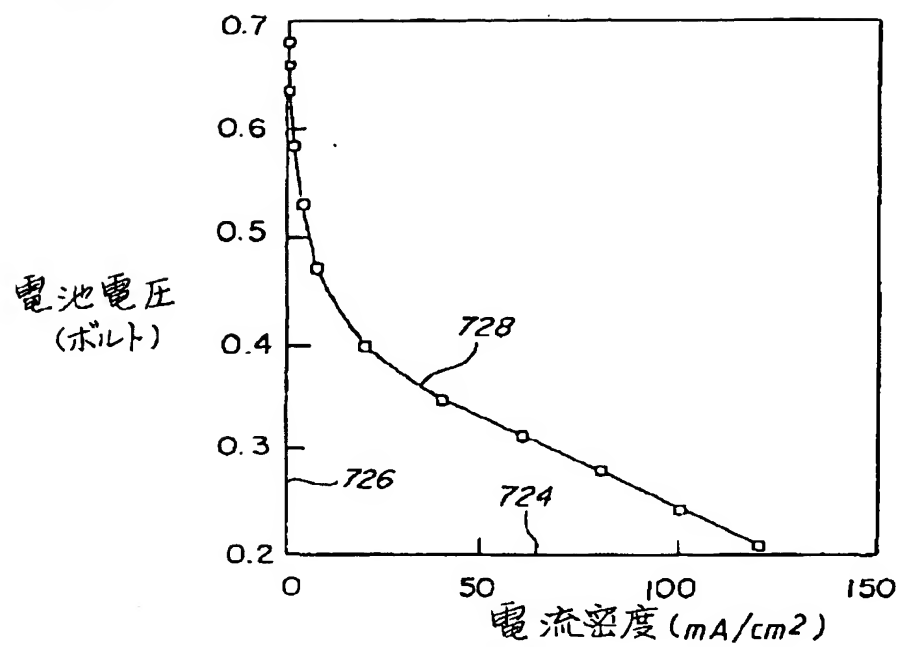
【図20】

図 20



【図21】

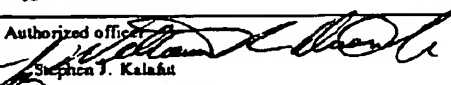
図 21



## 【国際調査報告】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.  
PCT/US94/11911

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> IPC(6) : H01M 8/22 US CL : 429/33 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) U.S. : 429/15, 33, 42; 427/115, 220, 221, 443.2:502/101 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US, A, 5,186,877 (Watanabe) 16 February 1993, col. 2, lines 40-61.	33-49
X	US, A, 4,828,941 (Sterzel) 09 May 1989, col 2, lines 31-40 and the sole figure.	1 and 16
A	US, A, 4,420,544 (Lawson et al.) 13 December 1983, col. 2, lines 26-62.	1-31
A	US, A, 5,330,860 (Grot et al.) 19 July 1994, col. 3, line 60-col. 4, line 55.	32-49
A	US, A, 4,876,115 (Raistrick) 24 October 1989, col. 3, line 49-col. 4, line 59.	1-50
A	US, A, 3,368,922 (Salzer) 13 February 1968, col 1, lines 10-45.	1-31
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reasons (as specified) "O" documents referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "A" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 23 JANUARY 1995		Date of mailing of the international search report 23 FEB 1995
Name and mailing address of the ISA/US Commissioner of Patents and Trademarks Box PCT Washington, D.C. 20231 Facsimile No. (703) 305-3230		Authorized officer  Stephen J. Kalahat Telephone No. (703) 308-0433

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.  
PCT/US94/11911

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US, A, 4,262,063 (Kudo et al.) 14 April 1981, col. 1, line 64-col. 2, line 9, and figure 2.	1-31
A	US, A, 3,113,049 (Worsham) 03 December 1963, col. 1, lines 22-35.	1-31
A	US, A, 3,013,908 (Luck et al.) 19 December 1961, col. 1, lines 13-60.	none
A	US, A, 4,478,917 (Fujita et al.) 23 October 1984, col. 4, lines 12-45 and figure 2.	1-31
A	US, A, 4,407,905 (Takeuchi et al.) 04 October 1983, col. 2, lines 26-41.	33-36
X	US, A, 4,390,603 (Kawana et al.) 28 June 1983, col 1, line 62-col. 4, line 52, figures 1 and 4.	16, 50-52
Y		17-25, 27, 28, 31
A	US, A, 4,612,261 (Tsukui et al.) 16 September 1986, col. 2, line 58-col. 3, line 3, figures 4 and 5.	1-31
A	US, A, 4,562,123 (Shimizu et al.) 31 December 1985, col. , line 51- col. 6, line 40.	1-31
A	US, A, 4,537,840 (Tsukui et al.) 27 August 1985, col. 2, line 49-col. 5, line 48.	1-31
A	US, A, 4,629,664 (Tsukui et al.) 16 December 1986, col. 5, line 16-col. 6, line 46.	1-31
Y	Journal of Electroanalytical Chemistry, Volume 199, issued in 1986 (month unknown), Watanabe et al., "Applications of the Gas Diffusion Electrode to a Backward Feed and Exhaust (BFE) Type Methanol Anode", pages 311-322, especially pages 312 and 313.	17-25, 27, 28, 31
X	The Electrochemical Society, Inc., Fall Meeting, Toronto, Ontario, Canada, 11-16 October 1992, Narayanan, et al., Abstract No. 53, "Studies on the Electro-Oxidation of Methanol and Formaldehyde at Carbon-Supported Platinum and Platinum Alloy Electrodes", pages 78-79, especially "experimental" and "results and discussion" sections.	32, 47-49

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.  
PCT/US94/11911

## Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 1 of first sheet)

This international report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:  
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
2. ☐ Claims Nos.:  
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
3. ☐ Claims Nos.:  
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

## Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 2 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

Please See Extra Sheet.

1. ☒ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.  
☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.  
PCT/US94/11911**BOX II. OBSERVATIONS WHERE UNITY OF INVENTION WAS LACKING**  
This ISA found multiple inventions as follows:

- I. Claims 1-31, drawn to a first fuel cell.
- II. Claim 32, drawn to an electrode.
- III. Claims 33-36, drawn to a method for processing a carbon structure/structure.
- IV. Claims 37-46, drawn to a method for making an electrode/electrode.
- V. Claims 47-52, drawn to a second fuel cell.
- VI. Claim 52, drawn to a method for generating energy.

The above inventions lack unity under PCT Rule 13, since, for example, the Group IV method comprises steps not encompassed by any of the other groups such as the application of the voltage between the electrodes. The Group III method is also distinct from all of the other groups since the same comprises immersing the structure in a liquid polymer, which step is not used in any of the other groups. The Group I cell is distinct from the Group V cell because the latter includes a perfluorooctanesulfonic acid which the Group I cell does not include. The electrode as recited in Group II could be used in an environment other than a fuel cell, thus making it different than the fuel cell claims. Finally, the method of Group VI contains language distinguishing the subject matter from the other groups.

Response may be made directly to the examiner in Group 1100 by mail or by facsimile transmission to (703) 305-3599.

## フロントページの続き

(81)指定国 EP(AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AP(KE, MW, SD, SZ), AM, AT, AU, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GE, HU, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LK, LR, LT, LU, LV, MD, MG, MN, MW, NL, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SI, SK, TJ, TT, UA, UZ, VN

(72)発明者 スラムブーディ, サッバラオ  
アメリカ合衆国 91760 カリフォルニア  
州 グレンドラ イーストレオドラアベ  
ニュー 1210

(72)発明者 ナラヤナン, セハリブラム アール,  
アメリカ合衆国 91001 カリフォルニア  
州 アルタデーナ イーストワベロスト  
リート 212

(72)発明者 バーモス, ユージン  
アメリカ合衆国 91011 カリフォルニア  
州 ラカナダ イーストアルミナールア  
ベニュー 4929

(72)発明者 フランク, ハーベイ エイ,  
アメリカ合衆国 91316 カリフォルニア  
州 エンシノ 33 ニューキャッスルア  
ベニュー 5328

(72)発明者 ハルバート, ジェラルド  
アメリカ合衆国 91106 カリフォルニア  
州 バダデナ 304 イーストカリフォル  
ニアブルバード 1000

(72)発明者 オーラー, ジョージ エイ,  
アメリカ合衆国 90210 カリフォルニア  
州 ビバリーヒルズ グローミングウェイ  
252

(72)発明者 ブラカッシ, ジー, ケー, スリャ  
アメリカ合衆国 91742 カリフォルニア  
州 ハシエンダハイツ ディアービーク  
ドライブ 1946

\* NOTICES \*

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

CLAIMS

---

[Claim(s)]

1. In liquid supply mold direct fuel cell which comes to have means to circulate oxygen through means and cathode which are made to circulate through organic fuel through anode, cathode, electrolyte, and anode The solid-state polyelectrolyte film is adopted as an electrolyte. Amelioration which comes to contain supplying the organic fuel which does not have an acid electrolyte substantially.
2. It is amelioration according to claim 1. That said whose film is solid-state proton exchange film.
3. It is amelioration according to claim 2. That said film is made of Nafion (trademark).
4. It is amelioration according to claim 2. What is made of the pel full ORINETO sulfonic-acid polymer which said film changed.
5. It is amelioration according to claim 2. That said film is made of the poly hydrocarbon sulfonic-acid polymer.
6. It is amelioration according to claim 2. That said film is made of the composite of two or more proton exchange film.
7. It is amelioration according to claim 1. What is chosen from the group which said organic fuel becomes from a methanol, formaldehyde, and a formic acid.
8. It is amelioration according to claim 1. What is chosen from the group which said organic fuel becomes from dimethoxymethane, trimethoxy methane, and a trioxane.
9. It is amelioration according to claim 1. Thing to which said anode makes the ionomer of water-insoluble nature come to sink into a commercial electrode by the proton conductivity of a hydrophilic property.
10. It is amelioration according to claim 9. That said whose ionomer is Nafion (trademark).
11. It is amelioration according to claim 9. That said whose ionomer is



montmorillonite clay.

12. It is amelioration according to claim 9. That said whose ionomer is an alkoxy cellulose.

13. It is amelioration according to claim 9. That said whose ionomer is cyclodextrin.

14. It is amelioration according to claim 9. That said whose ionomer is the mixture of a zeolite.

15. It is a fuel cell according to claim 9. That said whose ionomer is a phosphoric-acid hydrogen zirconium.

16. Anode Cathode Said anode and solid-state polyelectrolyte film prepared between said cathodes It is the means which is that in which the solution of a liquid organic fuel and water is circulated through said anode, and the solution concerned does not contain the sulfuric acid substantially. Liquid supply mold fuel cell which comes to have a means to circulate oxygen through said cathode.

17. Anode into which the ionomer of the water-insoluble nature of proton conductivity of a hydrophilic property was infiltrated Cathode Said anode and polyelectrolyte film prepared between said cathodes A means to circulate the solution of a liquid organic fuel and water through said anode Liquid supply fuel cell which comes to have a means to circulate oxygen through said cathode.

18. It is a fuel cell according to claim 17. That said whose film is solid-state proton exchange film.

19. It is a fuel cell according to claim 18. That said film is made of Nafion (trademark).

20. It is a fuel cell according to claim 18. What is made of the pel full ORINETO sulfonic-acid polymer which said film changed.

21. It is a fuel cell according to claim 18. That said film is made of the poly hydrocarbon sulfonic-acid polymer.

22. It is a fuel cell according to claim 18. That said film is made of the composite of two or more proton exchange film.

23. It is a fuel cell according to claim 17. What is chosen from the group which said organic fuel becomes from a methanol, formaldehyde, and a formic acid.

24. It is a fuel cell according to claim 17. What is chosen from the group which said organic fuel becomes from dimethoxymethane, trimethoxy methane, and a trioxane.

25. It is a fuel cell according to claim 17. That said whose ionomer is Nafion (trademark).

26. It is a fuel cell according to claim 17. That said whose ionomer is montmorillonite clay.

27. It is a fuel cell according to claim 17. That said whose ionomer is an alkoxy cellulose.
28. It is a fuel cell according to claim 17. That said whose ionomer is cyclodextrin.
29. It is a fuel cell according to claim 17. That said whose ionomer is the mixture of a zeolite.
30. It is a fuel cell according to claim 17. That said whose ionomer is a phosphoric-acid hydrogen zirconium.
31. Housing Which Has Anode Chamber and Cathode Chamber Nafion (Trademark) Polyelectrolyte Film Which is Attached in Said Housing and Separates Said Anode Chamber and Said Cathode Chamber Cathode Formed on 1 Side Face of Said Film Facing Cathode Chamber It is Formed on Opposite Side of Said Film Facing Anode Chamber, and is Nafion (Trademark). Infiltrated anode A means to circulate the solution of a liquid organic fuel and water through said anode A means to circulate oxygen through said cathode Means which samples a carbon dioxide from said anode chamber Liquid supply fuel cell which comes to have the means which samples oxygen and water from said cathode chamber.
32. The electrode which comes to have the metal alloy into which the ionomer of proton conductivity of the water-insoluble nature of a hydrophilic property was infiltrated.
33. It is the approach of processing the carbon structure made in the carbon particle of the large surface area supported with the binder. Step immersed into the bath containing a liquid pel full ORINETO sulfonic-acid polymer in the carbon structure How to come to contain the step which takes out said carbon structure and is dried.
34. It is an approach according to claim 33. That to which said polymer is characterized by being the solution of Nafion (trademark) 1% in a methanol.
35. It is an approach according to claim 33. What is characterized by performing from 5 the step immersed into the bath containing a liquid polymer in said carbon structure for 10 minutes.
36. The structure processed by the approach of claim 33.
37. In the electrodeposited bath used for manufacturing the electrode used for a liquid supply mold fuel cell Amelioration including adding the perfluoro-octane sulfonic acid of the amount in said bath.
38. It is Approach of Manufacturing Electrode Used for Fuel Cell. Step Which Offers Bath Which Contains Solution Which Dissolved Metal Salt in Sulfuric Acid, The step which adds a perfluoro-octane sulfonic acid to said bath, Step which arranges the large surface area carbon-electrode structure in said bath Step which arranges an anode in said bath How to

come to contain the step which applies an electrical potential difference between said anodes and said electrodes until the metal of a desired amount accumulates on said electrode.

39. It is an approach according to claim 38. Approach characterized by said metal salt containing a hexachloroplatinic acid and a potassium pen TAKUROROAKO ruthenium.

40. It is an approach according to claim 38. Approach characterized by said anode being made of platinum.

41. It is an approach according to claim 38. Approach characterized by including the carbon which said carbon-electrode structure combined with the Teflon (trademark) binder.

42. It is an approach according to claim 38. Approach characterized by said carbon electrode containing the large surface area carbon which was combined with 15% of the weight of the Teflon (trademark) binder, and was applied on the fiber layer of a carbon pace.

43. It is an approach according to claim 38. Approach characterized by preparing said acid by the concentration of the range of 0.01-0.05M.

44. It is an approach according to claim 38. Approach characterized by coming to contain the step which extracts said electrode from said bath and is further washed by deionized water.

45. It is Approach of Manufacturing Electrode Which Metal Ion for Using it for Liquid Organic Fuel Cell Deposited on it. The bath containing the solution of the hexachloroplatinic acid which dissolved into sulfuric acid, and a potassium pen TAKUROROAKO ruthenium is offered. The step which has the concentration of the range said hexachloroplatinic acid and whose potassium pen TAKUROROAKO ruthenium are 0.01-0.05M, The step which adds perfluoro-octane sulfonic acid to said bath by the concentration of the range of 0.1-1.0g/l., Arrange a large surface area carbon electrode in said bath, and said carbon-electrode structure has a carbon particle with a surface area of about 200m<sup>2</sup> [ /g ] and the mixture of a Teflon (trademark) binder. Step by which the mixture is applied to the carbon paper of the fiber base Step which arranges a platinum electrode in said bath Between said anodes and said electrodes How to come to contain the step which applies an electrical potential difference until the platinum and the ruthenium of the amount of requests deposit on said electrode.

46. The electrode manufactured by the approach according to claim 45.

47. In a liquid supply mold fuel cell Amelioration including adding the perfluoro-octane sulfonic acid of the amount in the fuel of a fuel cell.

48. It is amelioration according to claim 47. Amelioration characterized by preparing that said perfluoro-octane sulfonic acid is also at the

concentration of at least 0 and 0001M.

49. It is amelioration according to claim 48. Amelioration characterized by said perfluoro-octane sulfonic acid being in the range of 0.0001M to 0.01 mols.

50. Anode Cathode A means to circulate a liquid organic fuel, water, an acid electrolyte, and a perfluoro-octane sulfonic-acid addition solution through said anode Liquid supply mold fuel cell which comes to have a means to circulate oxygen through said cathode.

51. Anode Cathode Electrolyte A means to circulate the liquid organic fuel chosen from the group who consists of a trioxane, dimethoxymethane, and trimethoxy methane through said anode Liquid supply mold fuel cell which comes to have a means to circulate oxygen through said cathode.

52. It is a fuel cell according to claim 51. What is characterized by said fuel dissolving in the concentration between 0.1 and 2.0M into water.

53. It is the approach of generating energy. Step which offers a liquid supply mold fuel cell How to come to contain the step which operates said liquid supply mold fuel cell using the organic fuel chosen from the group who consists of a trioxane, dimethoxymethane, and trimethoxy methane.

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.

3. In the drawings, any words are not translated.

---

## DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]

They are the actuation approach and the manufacture approach of the electrode to an organic fuel cell list. The origin of background invention of invention Since invention stated on these specifications is invention made by the research done based on the contract with NASA, it must follow a convention of the general law 96-517 (35USC202) determined

that contracting parties will hold a right.

Technical field This invention relates to a liquid supply mold organic fuel cell in detail about \*\* and an organic fuel cell generally.

Technique of a background A fuel cell is an electrochemical cell which free energy changes and is transformed into electrical energy by oxidation reaction of a fuel. In the case of organic / air fuel cell, an organic fuel like a methanol, formaldehyde, or a formic acid oxidizes with an anode, and becomes a carbon dioxide, on the other hand, it is returned with a cathode and air or oxygen becomes water. Since the specific energy of an organic fuel is high (for example, the specific energy of a methanol is 6232 Wh/kg), the fuel cell using an organic fuel is very attractive for both fixed application and some movable application.

The following two kinds are known as organic / an air fuel cell.

1. "an indirect type" or a "playback type (refomer)" fuel cell: The organic fuel becomes hydrogen which catalytic reaction regenerates and does not contain a carbon monoxide, and the hydrogen obtained by doing in this way oxidizes with the anode of a fuel cell.
2. -- "direct oxidation type" fuel cell: -- the organic fuel is directly supplied into a fuel cell, without being embellished chemically beforehand, and oxidizes with an anode.

A direct oxidation fuel cell has the unnecessary process which processes a fuel. Therefore, a direct oxidation fuel cell has whether an indirect fuel cell is endured in respect of weight and the volume, and the becoming advantage. The organic fuel supplied with a steam or a liquid is used for a direct oxidation fuel cell. The liquid supply structure of passing the anode of a fuel cell and generally circulating the liquid mixture of an organic fuel and a sulfuric-acid electrolyte is used for the promising direct oxidation fuel cell of a current technique.

Since the direct methanol fuel cell of a current technique uses the electrolyte of a sulfuric acid, it has many troubles. The ingredient which will use a sulfuric acid for manufacturing the fuel cell if a sulfuric acid is used, since corrosive is high is restrained remarkably. Generally, an expensive corrosion resistance ingredient is required. Since the sulfate ion generated in this fuel cell has the strong inclination to stick to an electrode catalyst, the reaction of a fuel of electric oxidation is checked and the engine performance of a fuel electrode falls. Moreover, a sulfuric acid tends to decompose at temperature higher than 80 degrees C, and the decomposition product contains sulfur and may usually make an electrode catalyst powerless. When a sulfuric-acid electrolyte is used in the case of a multi-cell

stack, a parasitism short-circuit current (parastic shunt current) may be produced.

The direct mold and indirect mold both typical fuel cell are indicated by U.S. Pat. No. 3,013,908, 3,113,049, 4,262,063, 4,407,905, 4,390,603, 4,612,261, 4,478,917, 4,537,840, 4,562,123, and 4,629,664.

For example, the liquid supply direct methanol fuel cell which uses the electrolyte of a sulfuric acid is indicated by U.S. Pat. No. 3,013,908 and 3,113,049. Amelioration of the sulfuric-acid base methanol fuel cell of decreasing that (crossover) which inserts the amount electrolyte of macromolecules or the solid-state proton conductivity film between an anode and a cathode as a layer (ionically conducting layer) which conducts ion, and an organic fuel moves to a cathode from an anode is indicated by U.S. Pat. No. 4,262,063, 4,390,603, 4,478,917, and 4,629,664. Although there is work which reduces migration when an ionic conduction layer is used, an ionic conduction layer is used only with a sulfuric-acid electrolyte. Therefore, this fuel cell has various kinds of above-mentioned faults which use a sulfuric acid as an electrolyte. It is desirable to offer the liquid supply fuel cell which does not need a sulfuric acid as an electrolyte in view of the above-mentioned trouble accompanying using a sulfuric acid as an electrolyte.

In addition to amelioration of the operational characteristic of a liquid supply fuel cell, it is necessary to also improve the conventional manufacturing method of such a large surface area electrocatalysis electrode for fuel cells. The manufacturing method of \*\*\*\* of the electrode of a fuel cell requires time amount considerably, and is an expensive approach. If it states concretely, in order to manufacture an electrode, it is usually necessary to manufacture first the alloy powder supported by the carbon of large surface area by the chemical approach of requiring about 24 hours. If the alloy powder supported by carbon is manufactured, it will mix with a Teflon binder, and then, it applies to the base material of the carbon fiber base, and a gas diffusion electrode (gas diffusion electrode) is obtained.

In order to volatilize the impurity produced from a Teflon binder and to acquire the fiber matrix of Teflon, this electrode is heated up to 200 to 300 degree C. Among this heating step, oxidation and sintering of an electrode catalyst may take place and the activity of the front face of an electrode may fall. Therefore, after being activated again, it is necessary to use these electrodes in many cases.

Moreover, the electrode manufactured with a conventional method is a gaseous diffusion mold, and since it is not suitably damp with liquid fuel, it cannot usually be effectively used for a liquid supply mold

fuel cell.

Generally, the structure and the property of a fuel oxidation electrode (anode) which are used for a liquid supply mold fuel cell completely differ from the gas / a steamy supply fuel cell like hydrogen / oxygen fuel cell. The electrode structure used for a liquid supply fuel cell must be porosity very much, and a liquid fuel solution must wet all micropores. If the carbon dioxide generated with a fuel electrode is not effectively emitted from a reaction field, it does not have a rose. It is an important question to fully wet an electrode also for the fuel cell which uses the electrolyte of a sulfuric acid, although it is an important question for a liquid supply fuel cell.

It is desirable to offer the amelioration manufacture approach of the electrode used especially for a liquid supply fuel cell so that the above-mentioned thing may show. Moreover, it is desirable to also think out the approach of reforming it in order to use the electrode which fitted gas supply fuel cells for a liquid supply cell originally.

It is desirable to improve the liquid supply fuel cell itself, to offer and boil the amelioration manufacturing method of the electrode of a fuel cell, in addition to offer an effective new fuel. It is desirable to offer the liquid fuel with which perfect and efficient electrochemistry oxidation is generally made within a fuel cell.

Effective use of the organic fuel within a direct oxidation fuel cell is influenced by the ease at the time of generally the organic compound oxidizing with the anode in a fuel cell. A conventional organic fuel like a methanol is quite difficult for carrying out electric oxidation. Especially electric oxidation of an organic compound like a methanol is a process (very hindered process) which a multiplex electronic transition (multiple electron transter) is performed, and has many middle steps and which was restricted very much. A dissociative adsorption is carried out and the activity surface kind with which a fuel molecule oxidizes comparatively easily at these steps It accomplishes. The ease of electric oxidation is usually determined by that a dissociative adsorption and surface reaction are easy. Although the formaldehyde of the conventional fuel the outside of it oxidizes still more easily, it has other faults. For example, toxicity is very strong. Moreover, since it is very easy to dissolve formaldehyde in water and moves to the direction of the cathode of a fuel cell, the engine performance of a fuel cell falls. The conventional organic fuel the outside of it, for example, a formic acid, is corrosive. Furthermore, during electric oxidation, since many of conventional organic fuels spoil the electrode of a fuel cell, it bars prolonged actuation. It is

desirable to offer the amelioration fuel which conquers the fault of a conventional organic fuel like a methanol, formaldehyde, and a formic acid and which is used especially for a liquid supply fuel cell so that clearly from the above-mentioned thing.

Outline of invention The general purpose of this invention is offering the improved direct mold liquid supply fuel cell. A special one division target of this invention is offering the direct mold liquid supply fuel cell which does not need the electrolyte of a sulfuric acid. Other special purposes of this invention are fully wetting the electrode used for a liquid supply fuel cell. The purpose of further others of this invention is offering the amelioration approach of wetting the electrode used with the fuel cell which has a sulfuric-acid electrolyte. Other special purposes of this invention are offering the improved fuel which is used for a liquid supply fuel cell further.

The purpose which offers the improved liquid supply direct fuel cell which does not need a sulfuric-acid electrolyte is attained in part by using a solid-state polymer electrolyte membrane in the cell mold anode and combination which are porosity and can be soaked in a fuel. By the amelioration liquid fuel cell, the cell mold anode structure and a cathode are combined with both sides of the solid-state polymer proton conductivity film, and a film-electrode assembly object is formed. The anode side of this assembly is passed and the solution of the methanol which does not contain a sulfuric acid substantially, and water is circulated.

The solid-state polymer film is excellent in electrochemical stability and mechanical stability, since ion conductivity is high, it is used partially, and it can function as both electrolyte and separator. Moreover, compared with the interface of an electrode/sulfuric acid, the interface of an electrode / film electrolyte is easier for the reaction of electric oxidation and air of a methanol, or oxygen of electric reduction. If this film is used, a fuel cell can be operated at 120 degrees C and high temperature. Since the solution of a fuel and water does not contain the sulfuric acid substantially, the corrosion resistance member expensive for a fuel cell and its accessory is unnecessary. It exists, when the sulfuric-acid electrolyte is used. Since the conductive ion in the solution of a fuel and water does not exist, possibility that a parasitism shunt current will arise in a multi-cell stack disappears substantially.

As the above-mentioned solid-state polymer electrolyte, film:Nafion (trademark) of proton conductivity cation exchange membrane, for example, a perfluoro-**\*\*** sulfonic-acid polymer, is desirable. Nafion is the



copolymer of tetrafluoroethylene and a perfluoro-vinyl ether sulfonic acid. The film of the complex of a reforming perfluoro-**\*\*** sulfonic-acid polymer, the Pori hydrocarbon sulfonic acid, and two or more sorts of proton exchange film can also be used.

As for an anode, it is desirable to manufacture by the particle of the large surface area of the platinum base alloy of noble metals and non-noble metals. It can perform using the constituent of two components and three components for performing electric oxidation of an organic fuel. The platinum-ruthenium alloy which has the presentation to which platinum was changed in the range of ten to 90 atomic percent is the electrode catalyst of an anode desirable although electric oxidation of the methanol is carried out. this alloy particle -- the gestalt of detailed metal powder, i.e., the gestalt "which is not supported", -- and -- or it is the gestalt supported by the carbon material of large surface area.

The conventional fuel cell anode structure (gaseous diffusion mold) is not suitable for using it for liquid supply mold organic / air fuel cell. The electrode of these former is damp to a fuel, and its property is low. The electrode of these former can be reformed to liquid supply mold fuel cells by carrying out a coat by the matter which is damp and improves a property. Although Nafion which has the 1000 or more equivalents is the desirable matter, this additive reduces the boundary tension of a liquid / catalyst interface, the pore and the particle of an electrode come to get wet in homogeneity with the solution of a fuel and water, and use of an electrode catalyst is promoted. It gets wet and a property is improved, and also the Nafion additive can give an ion continuity (ionic continuity) to a solid-electrolyte membrane, and can move effectively the proton or hydronium ion generated in fuel oxidation reaction by fuel oxidation reaction. Furthermore, balking of the pore of an electrode to a carbon dioxide becomes easy with this additive. By using a perfluoro-**\*\*** sulfonic acid as an additive, an anion radical is strong to the interface of an electrode/electrolyte, and it does not adsorb. As a result, electric oxidation reaction of a methanol becomes easier than the case of a sulfuric-acid electrolyte. As other hydrophilic proton conductivity additives which have a desirable property, there are the mixture and the phosphoric-acid hydrogen zirconium of montmorillonite clay, alkoxy celluloses, cyclodextrin, and zeolites.

The purpose which improves the electrode which operates within a liquid supply fuel cell is partially attained by using a perfluoro-octane sulfonic acid as an additive during the electrodeposited bath used for manufacturing an electrode. It consists of steps which impress an

electrical potential difference between this anode and a cathode until the electrodeposition process which uses a perfluoro-octane sulfonic acid as an additive arranges the carbon-electrode structure of large surface area in a metal salt content bath, and arranges an anode in this bath and then the metal of the amount of requests electrodeposits it in an electrode. After making an electrode electrodeposit a metal, an electrode is taken out from a bath and it washes within deionized water. As a desirable metal salt, there are a hexachloroplatinic acid and a potassium pen TAKUROROAKO ruthenium. The anode consists of platinum. There is a carbon particle of the large surface area combined as the carbon-electrode structure by the polytetrafluoroethylene currently sold of trademark Teflon (trademark).

The purpose which fully wets an electrode within the liquid supply fuel cell which has a sulfuric-acid electrolyte is attained by using a perfluoro-octane sulfonic acid for the fuel mixture of a fuel cell as an additive. As for a perfluoro-octane sulfonic acid, it is desirable to add into the mixture of an organic fuel and water by the concentration of 0.001-0.1M.

The general purpose which offers the new fuel used for an organic fuel cell is attained by using trimethoxy methane, dimethoxymethane, or a trioxane.

Within a fuel cell, without spoiling an electrode, all of these three sorts of new fuels can be high-speed, they can oxidize, and can become a carbon dioxide and water. Furthermore, neither trimethoxy methane nor dimethoxymethane nor a trioxane is corrosive. The oxidation rates of these three sorts of new fuels are the conventional organic fuel and more than an EQC. For example, the oxidation rate of dimethoxymethane is higher than a methanol at the same temperature. The trioxane has attained the oxidation rate equivalent to formaldehyde. However, since molecular weight is farther [ than formaldehyde ] high, a trioxane does not move to the direction of the cathode of a fuel cell easily like the molecule of formaldehyde.

Trimethoxy methane, dimethoxymethane, and a trioxane can be used for the fuel cell which has either of the above-mentioned improving points.

However, these amelioration fuel can be used in favor of other organic fuel cells including the conventional whole fuel cell.

Based on these things, the various general purposes of above-mentioned this invention are attained. Other purposes and advantages of this invention will become clear by explanation of the following details. easy explanation of a drawing the purpose and advantage of this invention are still more easily clear, if the above detailed explanation

and detailed accompanying drawing are referred to -- what -- I will come out.

Drawing 1 is a mimetic diagram of an amelioration liquid supply organic fuel cell which was constituted according to the desirable embodiment of this invention and which has the solid-state polymer film.

Drawing 2 is the mimetic diagram of the multi-cell fuel system using the amelioration liquid supply organic fuel cell shown in drawing 1 .

Drawing 3 is a graph which shows the engine performance of the solid-state polymer film electrolyte in the inside of a liquid organic fuel, and a sulfuric-acid electrolyte.

Drawing 4 is a graph which shows the engine performance of the liquid supply fuel cell shown in drawing 1 of the combination case of a methanol / air, and a methanol/oxygen.

Drawing 5 is a graph which shows the effectiveness of the concentration of a fuel over the engine performance of the liquid supply fuel cell shown in drawing 1 .

Drawing 6 is a graph which shows the polarization behavior of the fuel electrode of a fuel cell, and a cathode shown in drawing 1 .

Drawing 7 is a block diagram which is used for a fluid supply cell and in which showing the manufacturing method of the electrode containing the proton conductivity ionomer additive of a hydrophilic property.

Drawing 8 is a graph which shows the polarization property of the methanol oxidation in the electrode manufactured according to the approach which contains an ionomer additive and is shown in drawing 7 .

Drawing 9 is a block diagram which uses a perfluoro-octane sulfonic acid in an electrodeposited bath and in which showing the manufacture approach of an electrode.

Drawing 10 is the mimetic diagram of the electrochemical cell used in case the approach shown in drawing 9 is enforced.

Drawing 11 is an instantiation polarization curve in the case of manufacturing an electrode using the approach of drawing 9 .

Drawing 12 is a graph which illustrates the polarization curve of a fuel cell which uses a perfluoro-octane sulfonic acid as fuel additive, using a sulfuric-acid electrolyte.

Drawing 13 is a graph which illustrates the polarization curve of a fuel cell which uses dimethoxymethane as a fuel on various fuel concentration level into the half cell which has a sulfuric-acid electrolyte.

Drawing 14 is a graph which changes the temperature and concentration in the half cell which has a sulfuric-acid electrolyte, and illustrates the polarization curve of the fuel cell using dimethoxymethane as a fuel.

Drawing 15 is a graph which shows the cell voltage as a function of

current density of the fuel cell of drawing 1 which uses dimethoxymethane as a fuel.

Drawing 16 is a graph which illustrates the polarization curve of the fuel cell which uses trimethoxy methane as a fuel on various fuel concentration level in the half cell which has a sulfuric-acid electrolyte.

Drawing 17 is a graph which changes the temperature and concentration in the half cell which has a sulfuric-acid electrolyte, and illustrates the polarization curve of the fuel cell using trimethoxy methane as a fuel.

Drawing 18 is a graph which shows the cell voltage as a function of current density of the fuel cell of drawing 1 which uses trimethoxy methane or a methanol as a fuel.

Drawing 19 is a graph which illustrates the polarization curve of the fuel cell which uses trimethoxy methane as a fuel on seed fuel concentration level in the half cell which has a two-mol sulfuric-acid electrolyte.

Drawing 20 is a graph which illustrates the polarization curve of the fuel cell which changes the temperature and concentration of a sulfuric-acid electrolyte in a half cell, and uses trimethoxy methane as a fuel.

Drawing 21 is a graph which illustrates the cell voltage as a function of current density of the fuel cell of drawing 1 which uses trimethoxy methane as a fuel.

Detailed description With reference to many drawings, the desirable embodiment of this invention is explained below. The amelioration liquid supply organic fuel cell which uses an individual polymer electrolyte membrane and the anode additive of an ionomer first is mainly described with reference to drawing 1 -6. Next, about the manufacturing method of the anode which has an ionomer additive, drawing 7 -8 are made reference and they are described. How to get wet by manufacturing an electrode within the bath containing a perfluoro-octane sulfonic acid, and to improve a property is described with reference to drawing 9 -11. About the fuel cell which uses a perfluoro-octane sulfonic acid as fuel additive, drawing 12 is made reference and explained. Dimethoxymethane, trimethoxy methane, and a trioxane are explained with reference to drawing 13 -21 about the fuel cell used as a fuel.

Fuel cell using an individual proton conductivity electrolyte membrane Drawing 1 shows the liquid supply organic fuel cell 10 equipped with housing 12, the anode 14, the cathode 16, and the individual polymer proton conductivity cation exchange electrolyte membrane 18. The single multiplex layer composite-construction object of an anode 14, a cathode 16, and the individual polymer electrolyte membrane 18 is desirable, and

they carry out the film 1 electrode assembly name of this on these specifications so that it may explain further below at a detail. The pump 20 is installed in order to carry out pumping of the solution of an organic fuel and water into the anode room 22 of housing 12. The mixture of the organic fuel and water is taken out from an exit port 23, and recycling is carried out through the recycling system which has the methanol tank 19 and which is explained below with reference to drawing 2. The carbon dioxide generated at the anode room is emitted through the port 24 in a tank 19.

The compressor 26 of oxygen or air is formed in order to supply oxygen or air all over the cathode room 28 in housing 12. Drawing 2 explained below shows the fuel cell system incorporating the staff of each fuel cell who has a recycling system. The following detailed explanation of the fuel cell of drawing 1 mainly performs the structure and the function of an anode 14, a cathode 16, and the film 18 as a core. Before using it, the anode room 22 is filled with the mixture of an organic fuel and water, and fills the cathode room 28 with air and oxygen. An organic fuel passes and circulates through an anode 14 during actuation, on the other hand, pumping of oxygen or the air is carried out into the cathode room 28, and it passes and circulates through a cathode 16. If it connects with the electric load (not shown) anode 14 between cathodes 16, electric oxidation of an organic fuel will take place with an anode 14, and electric reduction of oxygen will take place with a cathode 16. If a reaction which is different with an anode and a cathode occurs, an electrical-potential-difference difference will arise in these 2 inter-electrode. The electron generated by electric oxidation with an anode 14 conducts through an external load (not shown), and, finally is caught with a cathode 16. The hydrogen ion and proton which were generated with the anode 14 cross the film electrolyte 18, and are directly conveyed toward a cathode 16. Therefore, a current is held with the electron which passes the flow and the external load of the ion which passes a cell.

As mentioned above, an anode 14, a cathode 16, and the film 18 form the layer structure object of single complex. In the desirable embodiment, the film 18 is manufactured by Nafion (trademark) of a perfluoro-\*\* proton exchange film ingredient. Although Nafion (trademark) is the copolymer of tetrafluoroethylene and a perfluoro-vinyl ether sulfonic acid, it can use other film ingredients. For example, the film of the complex of a reforming perfluoro-\*\* sulfonic-acid polymer, the Pori hydrocarbon sulfonic acid, and two or more sorts of proton exchange film can be used.

an anode 14 is manufactured by the particle of a platinum-ruthenium alloy -- having -- these particles -- as the end of a detailed metal grain (i.e., "not supported") -- or it distributing on the carbon of large surface area, namely, "it being supported." The carbon of large surface area is U.S. Cabot. Vulcan which an Inc. company offers An ingredient like XC-72A is sufficient. The backing (not shown) of a carbon fiber sheet is used in order to perform the particle and electrical connection of the electrocatalysis. A commercial Toray (trademark) paper is used as an electrode backing sheet. The alloy electrocatalysis supported by the backing of a Toray (trademark) paper can obtain from E-Tek of the U.S. Massachusetts hula MINGAMU whereabouts, and an Inc. company. Or it can join together with Teflon binding material, and the electrocatalysis which is not supported and the supported electrocatalysis can be manufactured by the chemical approach of applying on Toray paper backing and manufacturing an anode. How to manufacture an electrocatalysis electrode, without spending many hours efficiently is explained below at a detail.

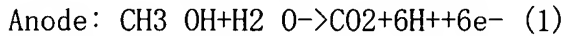
The alloy of the platinum base whose second metal is tin, iridium, an osmium, or a rhenium can be used instead of a platinum-ruthenium. Generally, an alloy is chosen in relation to the fuel used for a fuel cell. It is desirable although a platinum-ruthenium carries out electric oxidation of the methanol. In the case of a platinum-ruthenium, the amount added in an electrocatalysis layer is 0.

The range of 2 is desirable cm 5-4.0mg /. Electric oxidation with the much more efficient higher one is realized rather than addition level is low.

A cathode 16 is a gas diffusion electrode and a platinum particle is joint \*\*\*\*\* to one field of the film 18. or [ by which the cathode 16 was combined with the field of the opposite side of the anode 14 of the film 18 / not being supported ] -- or manufacturing with the platinum currently supported is desirable. U.S. Johnson Matthey The supported platinum ingredient which can come to hand from the platinum black (fuel cell grade) which can come to hand from an Inc. company, and which is not supported or U.S. E-Tek, and an Inc. company fits cathodes. In the case of an anode, it is desirable to carry the metal particles for cathodes on a carbonaceous backing ingredient. The amount which carries out the load of the electrocatalysis particle on carbon backing has the desirable range of 0.5 - 4.0 mg/cm<sup>2</sup>. Hydrophobicity required to remove efficiently the water which the backing of an electrocatalysis alloy and a carbon fiber contained 10 - 50% of the weight of Teflon, and generated the three-phase zone, and was generated by electric reduction of oxygen

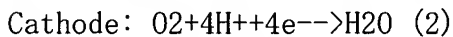
is offered.

During actuation, a density range passes the anode 14 in the anode room 22, and circulates the fuel of 0.5-3.0 mols / L, and the mixture (the acid or alkaline electrolyte is not contained) of water. The rate of flow to be used has the desirable range of 10 - 500 mL/min. When the mixture of a fuel and water passes and circulates through an anode 14, in the case of a typical methanol cell, the following electrochemical reaction occurs and an electron is emitted.

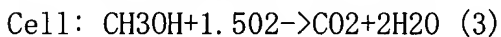


The carbon dioxide generated at the above-mentioned reaction is taken out through an outlet 23 with the solution of a fuel and water, and is separated from this solution by the vapor-liquid-separation machine (with reference to drawing 2, it explains below). Next, recycling of the solution of a fuel and water is carried out into a cell with a pump 20.

The electrochemical reaction shown with the above-mentioned equation (1) and other electrochemical reaction which performs electric reduction of oxygen which catches an electron to coincidence occur in a cathode 16, and is expressed by the following equation.



The general reaction of the typical methanol fuel cell expressed with the following equation is performed by each electrode reaction indicated to be an equation (1) by (2).



Current density higher than 500 mA/cm<sup>2</sup> is maintainable with the fuel of concentration high enough. However, by such concentration, the passing speed of the fuel which crosses the film 18 and faces to a cathode 16 increases even to extent to which the effectiveness and the electrical order of the fuel cell fall remarkably. By concentration lower than 0.5 mol/L, actuation of a cell is limited to less than two 100 mA/cm current density. It was found out that the low rate of flow can apply in the case of low current density. Since the matter transportation rate to the anode of an organic fuel is increased in order to remove the carbon dioxide generated according to electrochemical reaction when making it operate with high current density, the high rate of flow is required. Moreover, by the low rate of flow, the film of a fuel is passed and the migration to a cathode from an anode decreases.

As for oxygen or air, it is desirable to pass and circulate a cathode 16 under the pressure of the range of 10 - 30psig. In the case of high current density, with a pressure higher than an external world pressure, the mass transport of the oxygen to the part of electrochemical reaction

is improved especially. The water generated by electrochemical reaction in a cathode is transported from the cathode room 28 by the flow of oxygen through a port 30.

In addition to electric oxidation being carried out with an anode, the liquid fuel which is dissolving in water penetrates the solid-state polymer electrolyte membrane 18, and combines it with the oxygen of the front face of the electrocatalysis of a cathode.

This process mentions a methanol as an example and is shown in the equation (3). This phenomenon is called "fuel migration (fuel crossover)." A fuel is consumed without the action potential of an oxygen electrode falling and generating useful electrical energy by migration of a fuel. Generally, migration of a fuel is a parasitism reaction which effectiveness is reduced, and the engine performance is reduced and generates heat within a fuel cell. Therefore, it is desirable to make passing speed of a fuel into min. This passing speed is proportional to the permeability of the fuel which passes a solid-electrolyte membrane, concentration increases, and it increases as temperature rises. The permeability over membranous liquid fuel can be reduced by choosing a solid-electrolyte membrane with low moisture content. If the permeability over a fuel is reduced, passing speed will fall. Moreover, the fuel with a large molecular size has a diffusion coefficient smaller than a fuel with a small molecular size. Therefore, permeability can be lowered by choosing a fuel with a large molecular size. Although a water-soluble fuel is desirable, the fuel of a medium shows permeability with low solubility. Since the fuel of a high-boiling point does not evaporate, transportation which leads the film of such a fuel is performed by the liquid phase. Since steamy permeability is higher than a liquid, generally the fuel of a high-boiling point has low passing speed. Moreover, the concentration of liquid fuel may be lowered in order to lower passing speed. The hydrophobic section and the anode structure over which the hydrophilic part is distributed the optimal prevent that fully get wet with liquid fuel, and electrochemical reaction is fully held, and the fuel of an excessive amount approaches a film electrolyte. Therefore, if the anode structure is chosen suitably, high performance and desirable low passing speed can be obtained.

Since a solid-electrolyte membrane can penetrate water at temperature higher than 60 degrees C, most quantity of water crosses the film and is conveyed by transparency and evaporation. The water conveyed through a solid-electrolyte membrane is condensed within a water recovery system, and then is sent to a water tank (this system and tank are explained below with reference to drawing 2 at a detail), and recycling of that



water can be carried out all over the anode room 22.

Inter-electrode [ two ] is conveyed to the water generated with the proton generated with the anode 14, and the cathode 16 by the proton conductivity solid-electrolyte membrane 18. It is important for operating organic / air fuel cell effectively to maintain the high proton conductivity of the film 18. The moisture content of an electrolyte membrane is maintained by making it contact liquid fuel, the mixture of water, and directly. In order that the thickness of a proton conductivity solid-state polymer electrolyte membrane may make a dimension stability, the range of it must be 0.05-0.5mm. Although the film thinner than 0.05mm brings about the membrane electrode assembly object in which opportunity reinforcement was inferior, on the other hand, with liquid fuel, it swells, and the polymer is going too far, and, as for the film thicker than 0.5mm, shows a lifting and superfluous resistance for change of the dimension which does damage. The ion conductivity of an electrolyte membrane must be larger than  $10\text{ohm}\cdot\text{cm}^{-1}$ , in order to hold the internal resistance which can permit a fuel cell. As mentioned above, the permeability of an electrolyte membrane over liquid fuel must be low. The film of a perfluoro-**\*\*** sulfonic-acid polymer like Aciplex (trademark) (Japan's Asahi Glass Co. company manufacture) to which Nafion and a property are similar although it was found out that the Nafion film is effective as a proton conductivity solid-state polymer electrolyte membrane, and U.S. Dow Chemical The polymer film 13204.10, for example, XUS, which Co. company is manufacturing can be used. The film of polyethylene and a polypropylene sulfonic acid, the film of polystyrene sulfonate, and the film (for example, film which U.S. RAI Corporation manufactured) of other Pori hydrocarbon base sulfonic acids can also be used by the temperature and the period when a fuel cell operates. Low fuel permeability can be attained using the film of the complex which consists of two or more sorts of proton conductivity cation exchange polymers from which the acid equivalent differs, the chemistry organization differs, water content differs, or the class and extent of bridge formation differ (for example, the bridge is constructed by multivalent cations, such as  $\text{aluminum}^{3+}$  and  $\text{Mg}^{2+}$ ). **\*\*** -- the film of complex [ like ] can be manufactured and high ion conductivity, the low permeability over liquid fuel, and the outstanding electrochemical stability can be attained. By using the solid-state poly membrane of proton conductivity as an electrolyte, the electrolyte of a free fusibility acid or a base is unnecessary, and a liquid supply direct oxidation type organic fuel cell is obtained so that I may be understood from the above explanation. The

only electrolyte is the solid-state poly membrane of proton conductivity. The acid of a free gestalt does not exist in the mixture of liquid fuel and water. since a free acid does not exist -- present -- business -- the corrosion by acid induction of the cell components which tend to happen in the organic substance / air fuel cell of the technical acid base is avoided. This brings considerable flexibility to the ingredient selection for a fuel cell and a coordinated subsystem. Furthermore, since the carbonate of fusibility is not formed unlike the fuel cell which contains a potassium hydroxide as a liquid electrolyte, the cell engine performance does not fall. Moreover, a parasitism short-circuit current is avoided by use of a solid-electrolyte membrane.

Subsequently, with reference to drawing 2 , the fuel cell system which adopted what made the stack fuel cell plurality similar to the fuel cell shown in drawing 1 is explained. This fuel cell system contains the stack 25 of a fuel cell, and has the film / electrode assembly which each explained above with reference to drawing 1 . Oxygen or air is supplied by the oxidizer feeder 26. This may be for example, an oxygen supply bomb, an air blower fan, or an air compressor. The mixture of air and water or the mixture of oxygen and water is sampled through an exit port 30 from a stack 25, and is carried to the water recovery system 27. The water recovery system 27 operates so that air or oxygen may be separated from water.

A part of air separated by equipment 27 or oxygen is returned to the oxidizer feeder 26, and it is again put in into a stack 25. A fresh air or oxygen is added to a feeder 26. The water separated by equipment 27 is supplied to a fuel and the water injector 29, and, similarly organic fuels, such as a methanol, are supplied there from the storage tank 33. An injector 29 mixes the water from a recovery system 27 with the organic fuel from a tank 33, and produces the water/fuel solution which the fuel dissolved into water.

The fuel/water solution made by the injector 29 are supplied into the circulation tank 35. The fuel / water mixture containing a carbon dioxide are sampled from a stack 25 through a port 23, and is supplied into a circulation tank through the heat exchange machine 37. Therefore, the circulation tank 35 receives both the solution of the fuel/water from an injector 29, and the fuel/water solution of the carbon-dioxide-gas content from the heat exchange machine 37. The circulation tank 35 extracts a carbon dioxide from a fuel / water mixture, and emits a carbon dioxide through a bleeder 39. The solution of the fuel/water which remained as a result is supplied into a stack 25 through a pump 20. The circulation tank 35 can be located between a stack 25 and the heat

exchange machine 37, can remove a carbon dioxide in front of a heat exchange machine, and can also raise work of a heat exchange machine. Actuation of the various element parts illustrated by drawing 2 is explained in more detail below. The circulation tank 35 is a column which has large top space. The fuel / water mixture of the liquid which received from the injector 29 are added into the top of the column. The fuel / water mixture which has a carbon dioxide in inside are supplied into the bottom part of a column. The choke damp wide opened from a fuel / water mixture is accumulated in the top space, and, finally is discharged. the fuel / water mixture which replaces and contains a carbon dioxide are like Celgard (trademark) or GOATEKKUSU (trademark) -- fine -- letting the inside of the bundle of hole ingredient tubing pass -- a fine hole -- liquid fuel can flow in accordance with the shaft of tubing, making gas emit through the wall of tubing of an ingredient. Celgard [Celgard] (trademark) and GOATEKKUSU [GoreTex] (trademark) are U.S. Celanese. Corp. and Gore It is the trademark of Association. In order to separate a carbon dioxide from a fuel / water mixture, the need of forming an external circulation tank using a static recycling system (not shown) into the anode chamber of a stack 25 can also be abolished. In such a system, the bubble of a carbon dioxide tends to go up the inside of an anode chamber perpendicularly for a buoyancy by birth. By the viscous interaction with the liquid fuel mixture which encloses air bubbles, liquid fuel is taken upward with it in the direction of an exit port 23. Once it comes out of an anode chamber outside, a liquid opens gas wide, will carry out a perimeter and heat exchange, and will get cold, and concentration will become high rather than the liquid in a cell. The liquid with more high concentration is supplied through an inlet-port port into the pars basilaris ossis occipitalis of an anode chamber. Instead of spending electrical energy on a pump, a static recycling system uses well the heat and gas which occur within a cell. Although the above-mentioned process forms radical Motohara \*\* of a static recycling system, it is not explained to a detail any more here. If a static recycling system is used, the orientation to which a fuel cell can operate will be restricted and it may be able to perform only to static application.

Test result for the fuel cell which has the Nafion (trademark) electrolyte membrane The behavior of electric oxidation of the methanol to a sulfuric-acid electrolyte and the Nafion (trademark) electrolyte has been studied by the electrostatic \*\*\*\*\* measuring method (galvanostatic polarization measurements) in an electrochemical cell (what was similar to the electrodeposited cell shown below at drawing 10

although not illustrated). The cell consists of the working electrode, a platinum counterelectrode, and a reference electrode. The working electrode is polarized inside the selected electrolyte and the solution containing liquid fuel. It acts as the monitor of the potential of the working electrode to a reference electrode.

Drawing 3 shows polarization over a polarization curve, i.e., the current density expressed with a square centimeter ( $\text{mA}/\text{cm}^2$ ) the whole milliamper, about the behavior of methanol oxidization in Nafion (trademark) and the electrolyte of a sulfuric acid. Here, a curve 41 shows polarization about the sulfuric-acid electrolyte of 0.5M, and a curve 43 shows polarization about the Nafion (trademark) electrolyte. Polarization is expressed with the potential to NHE. NHE means a standard hydrogen electrode here. These curves express the measurement data in 60 degrees C about the fuel which consists of underwater methanol mixed liquor of 1M. Polarization loss is smaller than the time of the direction when the electrode touches Nafion (trademark) touching the sulfuric acid so that drawing 3 may show. Therefore, the behavior of electric oxidation of a methanol can be concluded to be easy by the time of an electrolyte being Nafion (trademark). the fact that strong adsorption of sulfate ion takes place by the electrode / sulfuric-acid interface at the time of the electropositive potential to which these observation results bar the behavior of electric oxidation -- explanation attachment \*\*\*\*. Since such ion is not made when Nafion (trademark) is used as an electrolyte, such adsorption is not generated. Moreover, compared with the electrode / sulfuric-acid interface, it is believed that the behavior of electric reduction of oxygen or air is promoted in an electrode / Nafion (trademark) interface. Since the effectiveness of this latter has the more high fusibility of the oxygen to the inside of Nafion (trademark), it is thought that it will be because the anion to which it stuck strongly does not exist. Therefore, if the solid-state poly membrane of proton conductivity is used as an electrolyte, for the behavior of the reaction of both electrodes, it is advantageous and the fault of a sulfuric-acid electrolyte can be conquered.

Moreover, a sulfuric-acid electrolyte is disassembled at the temperature above 80 degrees C. The product by decomposition reduces the engine performance of each electrode. The electrochemical stability and thermal stability of a solid-state polyelectrolyte like Nafion (trademark) are fairly higher than that of a sulfuric acid, and the solid-state polyelectrolyte is usable at a no less than 120 degrees C elevated temperature. Therefore, if the solid-state poly membrane of proton

conductivity is used, hot and prolonged fuel cell actuation like 120 degrees C will be attained, and the further advantage will be brought about. It is because the behavior of electric oxidation of a fuel and electric reduction of oxygen will happen easily all the time if temperature goes up.

Drawing 4 shows the case where the engine performance of the fuel cell shown in drawing 2 is operated at 65 degrees C about the combination of a methanol and oxygen, and the combination of a methanol and air. In drawing 4, the electrical potential difference of a fuel cell is expressed in accordance with a shaft 32, and current density is expressed with mA/cm<sup>2</sup> in accordance with the shaft 34. A curve 36 shows the engine performance of the combination of a methanol and oxygen, and a curve 38 shows the engine performance of the combination of a methanol and air. It presents that it is slightly better than air the engine performance [ use / pure oxygen ] so that it may understand here.

Drawing 5 shows the effectiveness of fuel concentration over the engine performance of a cell. The potential of a fuel cell is shown in accordance with a shaft 40, and current density is shown by mA/cm<sup>2</sup> in accordance with the shaft 42. A curve 44 shows the engine performance at the time of 150 Fahrenheit about a 2.0-mol methanol solution. A curve 46 shows the engine performance at the time of 140 Fahrenheit about 0.5-mol methanol mixed liquor. A curve 48 shows the engine performance at the time of 160 Fahrenheit about the methanol mixed liquor of 4.0M. 2.0M methanol mixed liquor offers the best overall characteristic so that it may understand from now on. Moreover, drawing 5 shows that the high current density of 300 mA/cm<sup>2</sup> is maintainable, while a fuel cell maintains a high electrical potential difference rationally. Especially 2.0-mol methanol mixed liquor offers the electrical potential difference which exceeds 0.4 volts by about 300 mA/cm<sup>2</sup>. The engine performance shown in drawing 5 expresses the significant improvement exceeding the engine performance of a former organic fuel cell.

The anode of a fuel cell and the polarization operation of a cathode are shown as a function of the current density which took the electrical potential difference to drawing 6 in accordance with the shaft 50, took current density to it in accordance with the shaft 52, and was expressed with mA/cm<sup>2</sup> to it. A curve 54 shows the polarization operation at the time of 150 Fahrenheit about 2.0-mol mixed liquor. A curve 56 shows the polarization operation about a fuel, and a curve 58 shows the polarization operation about oxygen.

The anode structure for a liquid supply mold fuel cell The anode structure for a liquid supply fuel cell must completely differ from it

of the conventional fuel cell. The electrode structure of a gaseous diffusion mold which can bring about the balance of gas, a liquid, and a solid-state is used for the conventional fuel cell. However, the anode structure similar to a dc-battery is required for the fuel cell of a liquid supply mold.

The anode structure must be porosity and must be able to wet liquid fuel. In addition, the structure must have both [ conductive ] electronic conductivity and ion, in order to carry effectively an anode current collector (carbon paper), and hydrogen/hydronium ion for an electron to the Nafion (trademark) electrolyte membrane. Furthermore, the anode structure must be assistance to secure the convenient gas-evolution property in an anode.

An electrode required for the fuel cell of a liquid supply mold can also be made from special edition, or can also change the available conventional gas diffusion electrode with a suitable additive commercially.

Sinking [ of the electrode in an ionomer additive ] in An electrode catalyst bed and the anode base material 14 ( drawing 1 ) made from a carbon fiber are good to sink in preferably with the proton electric conduction polymer additives of a hydrophilic property like Nafion (trademark). An additive is partially prepared in the interior of an anode so that the hydronium made from a proton and electric oxidation reaction can be carried effectively. Promoting also carried out soaking the pore of an electrode in homogeneity with the solution of the fuel/water of a liquid, and the ionomer additive has also realized better use of an electrode catalyst. The behavior of electric oxidation of the methanol by adsorption of an anion decreasing is also improved. Furthermore, it is assistance [ secure / the convenient gas-evolution property for an anode ] by using an ionomer additive.

In order are effective and to make an anode additive there be, it is a hydrophilic property, and an additive is proton conductivity, it should be electrochemically stable and should not bar the behavior of oxidation of liquid fuel. Nafion (trademark) satisfies these criteria and is a desirable anode additive. There are montmorillonite clay, a zeolite, an alkoxy cellulose, cyclodextrin, and a phosphoric-acid hydrogen zirconium in other hydrophilic properties and proton conductivity additive which are expected to have the same effectiveness as Nafion (trademark).

Drawing 7 is the block diagram showing the step concerning infiltrating an ionomer additive like Nafion (trademark) in an anode. The carbon-electrode structure is prepared first. The electrode structure of available large surface area carbon may be used for the commercial

target which adopted what applied the mixture of a large surface area electrode catalyst and a Teflon (trademark) binder to the Toray Industries (trademark) carbon fiber paper. The electrode of an electrode catalysis also uses TFE-30 (trademark) which is the emulsion of polytetrafluoroethylene, and they are a large surface area catalyst particle and the Toray Industries (trademark) paper (both E-Tek, Inc). since -- being available -- you may prepare. Although these structures can be prepared with the ingredient of the above-mentioned partial element, they can also obtain the structure beforehand made from the dimension of arbitration from direct E-Tek.

It sinks in by dipping an electrode catalyst particle for 5 to 10 minutes with an ionomer additive [ like Nafion (trademark) ] whose electrode is into the solution (based on the moderate dilution by the methanol or isopropanol of a solution supplied by Aldrich Chemical Co. or Solution Technologies Inc.) which contains 0.5 - 5% of ionomer additive at step 302. Subsequently, an electrode is picked out from a solution at step 304, and it is under reduced pressure among air, it dries at the temperature of the range of 20-60 degrees C, and the residue of the higher alcohol relevant to the Nafion (trademark) solution is volatilized. The sinking-in steps 302-304 are repeated until a desired composite (it is in 2 - 10% of range of the weight of an electrode catalyst) is obtained. Restoration of 0.1 to 0.5 mg/cm<sup>2</sup> is model. If the additive of an electrode composite exceeds 10%, it can result in bringing about the increment in the internal resistance of a fuel cell, and adhesive aggravation of the solid-state polyelectrolyte film. If there are few additives to a composite than 2%, the improved electrode engine performance cannot be obtained typically.

In order to form a sinking-in electrode from an electrode catalyst particle, an electrode catalyst particle is mixed in the solution of Nafion (trademark) diluted with isopropanol to 1%. Subsequently, he leaves the solvent for evaporating and it is made thick mixed liquor. Subsequently, the thick mixed liquor is applied on the Toray Industries (trademark) paper, and the film of an electrode catalyst is formed. What applied the mixed liquor of the large surface area particle of a gram to the Toray Industries (trademark) paper whole about 200 square meters is model. Here, although I want you to observe, the electrode catalyst bed which carried out in this way and was formed has only Nafion (trademark), and Teflon (trademark) does not have. Thus, the prepared electrode is under reduced pressure, subsequently is dried at 60 degrees C for 1 hour, the residue of higher alcohol is removed, and it can be used by the liquid fuel cell after that.

According to the technique mentioned above, the available large surface area platinum-tin electrode was commercially sunk in by Nafion (trademark). Drawing 8 is measured in the half cell similar to the cell of drawing 10 (following) which carried out the deer and contained the sulfuric-acid electrolyte, and is comparing the engine performance of a Nafion (trademark) sinking-in electrode with the electrode which does not sink in. Drawing 8 especially shows the polarization measurement when using a sulfuric-acid electrolyte (0.5 mols) in a liquid formaldehyde fuel (one mol). The current density expressed with mA/cm<sup>2</sup> is shown in accordance with a shaft 306, and the potential expressed with the bolt is shown in accordance with a shaft 308. A curve 310 is a galvanostatic polarization curve (galvanostatic polarization curve) about the platinum-tin electrode which does not contain Nafion (trademark). A curve 312 is a galvanostatic polarization curve about the platinum-tin electrode which has not sunk in by Nafion (trademark). Drawing 8 shows that much bigger current density than what has the electrode with which the direction which has a Nafion (trademark) sinking-in electrode has not sunk in can be obtained. In fact, it happens whether oxidation of formaldehyde is merely slight in the thing of the electrode which has not sunk in. Addition of Nafion (trademark) brings about an improvement dramatic in this way. In addition, that there is no hysteresis in a galvanostatic polarization curve means that these coatings are stable.

What has so far been explained above is the amelioration anode of the liquid supply fuel cell which sank in with the ionomer additive. How to make contain an ionomer additive in an anode and manufacture was also explained. The remaining part of a detailed description explains using a perfluoro-octane sulfonic acid as the additive under electrodeposited bath used in order to manufacture an electrode, and a direct additive in a fuel.

Electrodeposition of the electrode which used the perfluoro-octane sulfonic-acid additive With reference to drawing 9 -11, how to manufacture the electrode for using it for an organic fuel cell is explained below at a detail. This approach is adopted as manufacturing the cathode for using it for an above-mentioned liquid organic fuel cell, and is very advantageous. However, the electrode prepared by the approach of drawing 9 -11 can also be used for various organic fuel cells as an alternative of an old thing.

First, many steps of the approach of manufacturing an anode are explained with reference to drawing 9 . First, in step 200, the carbon-electrode structure is prepared by applying the mixture of a large



surface area carbon particle and a Teflon (trademark) binder to the carbon paper of the fiber base. Preferably, a carbon particle has the surface area of a gram (m<sup>2</sup>/g) the whole 200 square meters. The substrate of a suitable carbon particle, Vulcan Thing \*\* called XC-72 is E-Tek. It is available from Inc. It is desirable to add a Teflon (trademark) binder so that it may become 15% of rate by weight. The carbon paper of the fiber base is the Toray Industries (trademark) paper preferably, and is E-Tek similarly. It is available from Incorporated. The carbon structure may be prepared from the aforementioned partial element ingredient. Or instead, it is direct E-Tek. The structure by which marketing was beforehand made from Inc. is available with the square which is 2 inch x2 inch.

In step 202, a hexachloroplatinic acid (IV) and a potassium pen TAKUROROAKO ruthenium (III) are dissolved into a sulfuric acid, and an electrodeposited bath is prepared. Preferably, the metal ion concentration obtained as a result has good within the limits of 0.01-0.05M. Moreover, the concentration of a sulfuric acid of 1M is good preferably.

The above composite is adopted in order to electrodeposit a platinum-ruthenium on the carbon-electrode structure. Another solution may be adopted instead. For example, although platinum-tin electrodeposition is acquired, a stannic-chloride constituent is dissolved into a sulfuric acid.

In order to mainly prevent hydrolysis of a solution, the salt of a metal ion is dissolved into a sulfuric acid. As for the solution obtained above since a ruthenium was electrodeposited, it is desirable to deaerate in order to avoid formation of a higher oxidation state. In step 204, the perfluoro-octane sulfonic acid (C-8 acid) of a high grade is added to a bath. C-8 acid is good preferably to add to the concentration of the range of a liter the whole 0.1-1.0g. C-8 acid is prepared in order to make it easy to wet a carbon particle completely. C-8 acid is inactive electrically, and does not stick especially to the metal part inside the structure. Therefore, C-8 acid is harmless for the continuing electrodeposited process. It turned out that addition of C-8 acid is useful to altitude. And it is the need in order to make an electrode electrodeposited well probably.

At step 206, the carbon-electrode structure made at step 200 is arranged in the electrodeposited bath completed at step 204. A platinum electrode is also arranged in the bath. A substitute anode ingredient may be adopted for electrodeposition of other metal ions.

Subsequently, an electrical potential difference is impressed between

the carbon-electrode structure and a platinum anode at step 208. An electrical potential difference is applied for 10 minutes from about 5 until electrodeposition of a platinum-ruthenium becomes the amount of loading of about 5 mg/cm<sup>2</sup> on a carbon electrode. Preferably, the electrical potential difference of -0.8V is about applied to the reference electrode of mercury sulfate.

After the metal of the amount of a request on a carbon electrode is electrodeposited, an electrode is taken out at step 210 and it washes by deionized water. the inside of the deionized water which circulates through an electrode preferably -- at least 3 times and each time -- it is good for 15 minutes to wash. The step of washing is prepared in order to mainly remove the chloride and sulfate ion which are absorbed from the front face of a carbon electrode. This washing step was very desirable, and in order to make the effective electrode used for an organic fuel cell, it turned out that it is probably indispensable. It turned out that the electrode obtained by the manufacture approach of step 206 has the particle of a very uniform "\*\*\*\*" form with most quantity of the fine structure. It turned out that mean particle diameter is in 0.1-micron order.

The setup of the electrodeposited equipment used for performing the approach of drawing 9 is shown in drawing 10 .

Speaking concretely, drawing 10's showing the cell 212 of 3 electrode molds which come to contain the single carbon structure electrode 214, the platinum counterelectrode (that is, anode) 216 of a pair, and a reference electrode 218. All electrodes are arranged in the bath 220 formed with above-mentioned metal / C-8 acid solution. The electric contact pieces 222 and 224 are arranged on the internal side face of a cell 212 in the upper part of a bath 220. The magnetic stirrer 226 is arranged inside the bath 220, and makes circulation easy with stirring of a bath. In order that the circulating water jacket 228 may use it for adjusting the temperature in a cell, it is prepared in the surroundings of a cell 212. The platinum anode is arranged in the frit 230 of fine glass, and the glass frit is prepared in order to insulate an anode from a cathode so that the oxidation product of an anode may not be spread into a cathode.

A reference electrode 214 is a reference electrode of mercury/mercurous sulfate. The reference electrode is prepared in order to supervise and control the potential of the carbon-electrode structure 214. desirable electrostatic-potential-(potentiostatic) and \*\*\*\*\* -- the control approach of both [-like (galvanostatic) ] is adopted. The constituent of alloy electrodeposition is controlled choosing the presentation of a

bath, and by performing electrode electrodeposition with the upper current density enough from the limiting current density for metal electrodeposition, although summarized above. When choosing a proper bath presentation, it is important to normalize about the electrochemical equivalent of the metal in a constituent.

It is used for the amount of the charge passed from an anode to a cathode being detected, and supervising the daily dose of the electrodeposited ingredient during actuation. In this point, the amount of the charge used for hydrogen release reaction must be deducted from each measured value of all charges. Although exactly good electrodeposition is based on the amount of request loading of actuation conditions and a catalyst, typically, it is produced within the period for 5 to 10 minutes.

Since an operation and actuation of such equipment are well known to this contractor, the supervisory equipment used for supervising and controlling the potential of an electrode is not shown in drawing 10 . Drawing 11 shows the engine performance of the model electrode electrodeposited within the cell for electrodeposition of drawing 7 using the approach of drawing 9 . In drawing 11 , in accordance with a shaft 240, it takes per bolt of \*\*\*\*\* to NHE, and current density is taken in accordance with the shaft 242 in the unit of mA/cm<sup>2</sup>.

A curve 246 shows a galvanostatic polarization curve about the platinum-ruthenium alloy electrode supported with the carbon for making it the amount of loading of 5 mg/cm<sup>2</sup> according to the above. A curve 246 shows electrostatic \*\*\*\*\* about an electrode which has the amount of loading of 1 mg/cm<sup>2</sup>. As for the electrode, in any case, it was adopted in the interior of the sulfuric-acid electrolyte in a half cell. The fuel cell contains the organic fuel which consists of an one mol methanol and a 0.5-mol sulfuric acid, and was operated at 60 degrees C. When the amount of loading is 5 mg/cm<sup>2</sup>, the electrode is maintaining the current density which 100 mA/cm<sup>2</sup> followed by 0.45 volts to NHE.

The result shown in drawing 11 is the example of the setmaster of the engine performance which will be attained using the electrode manufactured according to the approach of drawing 9 . The further improvement in the engine performance will be attained by proper optimization of electrodeposited conditions and an alloy presentation. Therefore, the specific conditions or the concentration which were mentioned above are not necessarily the optimal, and the best mode currently cut by current [ for manufacturing an electrode ] is expressed. Perfluoro-octane sulfonic acid as fuel additive (C-8 acid) Use of C-8 acid as an additive which can be set during an electrodeposited bath was

described above. It was decided that it is also advantageous to add as an additive in the fuel of the liquid supply mold fuel cell which used the sulfuric-acid electrolyte as for C-8 acid. Especially, it has molecular formula  $C_8F_{17}SO_3H$ , and it was found out that C-straight chain 8 acid of the concentration of 0.001-0.1M is the wetting agent which was excellent in the liquid supply mold fuel cell.

Drawing 12 shows the experimental result in comparison with the fuel cell with which this additive was lacked in use of C-8 acid as an additive. Especially drawing 12 is Teflon (trademark) in a sulfuric-acid electrolyte.

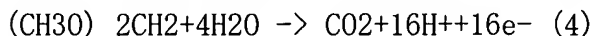
The experimental result of the half cell using the electrode of the platinum supported by the carbon of the covered large surface area and a platinum alloy is shown. This result was obtained using the cell shown in drawing 10, and the same half cell. Drawing 12 shows the potential to NHE in alignment with a vertical axis 400, and the current density in mA/cm<sup>2</sup> in alignment with a horizontal axis 402. Four curves are having no additive (curve 404) and a thing which shows polarization about the fuel containing the additive (curve 406) of 0.0001M, the additive (curve 408) of 0.0001M, and the additive (curve 412) of 0.01M.

Addition of C-8 additive rather decreases polarization fairly so that drawing 12 may show. Although not illustrated, oxidation of a methanol was also completely investigated without the sulfuric acid using the pure C-8 acid solution of 0.1M. The polarization curve (illustration abbreviation) shows that reaction kinetics is not influenced by existence of perfluoro-octane sulfone ion.

Therefore, when the available fuel cell electrode by which Teflon (trademark) covering was carried out is commercially used for drawing 12, for the fuel cell which adopted the sulfuric acid as an electrolyte at least, the useful thing is proved [ use / 0.001M or C-8 acid of the density range beyond it / as an additive ] to a liquid fuel solution. Three new fuels used for a liquid supply mold fuel cell are described about the remaining drawing. The fuel is dimethoxymethane, trimethoxy methane, and a trioxane.

Dimethoxymethane as a fuel for a liquid supply mold fuel cell Drawing 13-15 show the result of the experiment made as a fuel to an organic direct liquid supply mold fuel cell using dimethoxymethane (DMM). On the occasion of use, water was mixed even with the concentration of the range of Abbreviation 0.1-2M, and DMM was supplied to the fuel cell. Probably, other concentration will be effective. The fuel cell may include one or the amelioration beyond it which the thing of the usual design may be used for and was mentioned above. In a fuel cell, electric

oxidation of the DMM is carried out with the anode of a cell. Electric oxidation of DMM includes the surface reaction which generates the carbon dioxide and water following a series of dissociation steps and it. This electrochemical reaction is given by the degree type.



The experiments which test electric oxidation of DMM are the cell equipped with the temperature control shown in drawing 10 , and the same half cell, and were made using the sulfuric-acid electrolyte of 0.5M with the electrocatalysis electrode of Pt-Sn or Pt-Ru. The galvanostatic polarization curve shown in drawing 13 shows the electric oxidation property of DMM about the platinum-tin electrode in the fuel concentration from which some differ. This platinum-tin electrode is Etec of Massachusetts and the Framingham whereabouts, and Vulcan obtained from Inc. It is the thing of the gaseous diffusion type which consists of all metals of 0.5 mg/cm<sup>2</sup> supported on XC-72. In drawing 13 , current density is shown in accordance with a shaft 500, and polarization (it saw with the potential to NHE) is given in accordance with the shaft 502. Curves 504, 506, 508, and 510 show polarization about 0.1M, 0.5M, 1M, and DMM of the concentration which becomes 2M, respectively. Drawing 13 shows that the behavior of oxidation of DMM is improved, if concentration increases. The curve of drawing 13 was measured with the half cell which adopted the sulfuric acid of 0.5M as an electrolyte with C-8 acid of 0.1M. This measurement was made at the room temperature.

DMM oxidizing with electronegative potential considerably and dealing in it rather than a methanol, was found out. Moreover, it was also found out that temperature affects the rate of oxidation considerably. However, DMM has the low boiling point of 41 degrees C. Therefore, for the attempt which it is going to use for a liquid supply mold fuel cell at temperature higher than this boiling point, difficulty produces DMM. Drawing 14 shows polarization about two different concentration in two different temperature. Current density is given in accordance with a shaft 512, and polarization (it saw with the potential to NHE) is given in accordance with a shaft 514. A curve 516 shows polarization about DMM of the concentration of 1M in a room temperature. A curve 518 shows polarization about DMM of the concentration of 2M in 55 degrees C. Improved polarization will be attained, if higher concentration is used at higher temperature so that it may understand, if it sees. Moreover, the comparison with the curve 510 of drawing 13 and the curve 518 of drawing 14 shows that polarization by which increase of temperature has been improved about the same concentration level is produced. Therefore,

it is sure of increase of temperature producing the result of the behavior of the improved electric oxidation.

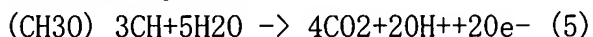
In addition to the experiment of the half cell shown in drawing 13 and 14, the experiment of a fuel cell was also made at the \*\* sake which verifies the effectiveness of DMM in a fuel cell. Direct oxidation of DMM in a fuel cell was performed by liquid supply mold fuel cell which was mentioned above by drawing 1 and 2.

Therefore, the solid-state poly membrane (Nafion 117 (trademark)) of proton conductivity was used for this fuel cell as an electrolyte. This membrane electrode assembly consists of a fuel oxidation electrode which consists of a catalyst bed (4 mg/cm<sup>2</sup>) of the platinum-ruthenium which is not supported, and a platinum electrode with which a gaseous diffusion type is not supported in order to decrease oxygen. This fuel cell used the solution of 1M of DMM for the fuel oxidation side, and used the oxygen of 20psi(s) for the cathode side.

Analysis of the oxidation product of DMM shows only the methanol. It is considered that a methanol is the intermediate product in the oxidation to which DMM becomes a carbon dioxide and water which may exist. However, a methanol and coexistence are possible for a fuel cell system, and since a methanol finally also oxidizes in a carbon dioxide and water, existence of the methanol as an intermediate product is not concerns. The current-voltage characteristic of the liquid supply mold direct oxidation fuel cell which uses DMM as a fuel is shown in drawing 15 . This fuel cell operated at 37 degrees C. In drawing 15 , the current density in mA/cm<sup>2</sup> is given in accordance with the shaft 520. The cell voltage in a bolt is given in accordance with the shaft 522. The curve 524 shows cell voltage as a function of current density about the DMM solution of 1M mentioned above. As drawing 15 shows, 50mA /of cell voltage in DMM reaches 0.25V by 2 cm, and this is height comparable as that (illustration abbreviation) which was attained with the methanol. It is higher temperature and the still better engine performance will be attained by making it operate using a Pt-Sn catalyst. The low boiling point of DMM also becomes a candidate to gas supply type actuation. Therefore, it was found out from measurement of a half cell and all cells that DMM can be oxidized at a very high rate. Therefore, although DMM is the fuel excellent in use with a direct oxidation type fuel cell, it is sure of it. Moreover, DMM is avirulent, is the liquid of low vapor pressure and permits easy handling. In addition, DMM is compoundable from natural gas (methane) with the usual technique.

Trimethoxy methane as a fuel for a liquid supply mold fuel cell Drawing 16 -18 show the result of the experiment made as a fuel to an organic

direct liquid supply mold fuel cell using trimethoxy methane (TMM). As mentioned above about DMM, on the occasion of use, water was mixed even with the concentration of the range of Abbreviation 0.1-2M, and TMM was supplied to the fuel cell. Probably, other concentration will be effective. The fuel cell may include one or the amelioration beyond it which the thing of the usual design may be used for and was mentioned above. In a fuel cell, electric oxidation of the TMM is carried out with the anode of a cell. The electrochemical oxidation of TMM is shown by the next operation.



The experiments which verify electric oxidation of TMM are the cell equipped with the temperature control shown in drawing 10, and the same half cell, and were made using the Pt-Sn electrode with the sulfuric-acid electrolyte of 0.5M containing C-8 acid of 0.01M. The experimental result of these half cells is shown in drawing 16 and 17.

Drawing 16 gives the galvanostatic polarization curve about TMM of the concentration from which some of Pt-Sn electrodes mentioned above differ. This Pt-Sn electrode is Vulcan which is a gaseous diffusion type thing and is obtained from Etec of Massachusetts and the Framingham whereabouts, and Inc. It consists of all metals of 0.5 mg/cm<sup>2</sup> supported on XC-72. In drawing 16, the current density in mA/cm<sup>2</sup> is given in accordance with a shaft 600, and polarization (it saw with the potential to NHE) is given in accordance with the shaft 602. Curves 604, 606, 608, and 610 show polarization about 0.1M, 0.5M, 1M, and TMM of the concentration which becomes 2M, respectively. Drawing 16 shows that polarization improved in higher concentration level is attained. All the measurement results shown in drawing 16 were obtained at the room temperature.

TMM oxidizing with electronegative potential considerably and dealing in it rather than a methanol, was found out. Moreover, it was also found out that temperature affects the oxidation rate of TMM. Drawing 17 shows polarization in two different temperature by two different concentration. In drawing 17, the current density in mA/cm<sup>2</sup> is given in accordance with a shaft 612 (it saw with the potential to NHE),

Polarization is given in accordance with a shaft 614. A curve 616 shows polarization about the TMM concentration of 1M in a room temperature, and, on the other hand, a curve 618 shows polarization about TMM of the concentration of 2M in 55 degrees C. The curve of drawing 17 was obtained using the Pt-Sn electrode in the sulfuric-acid electrolyte of 0.5M containing C-8 acid of 0.01M. Improved polarization will be attained, if higher concentration is used at higher temperature so that

it may understand, if it sees. The comparison with the curve 618 of drawing 17 and the curve 610 of drawing 16 shows that polarization by which increase of temperature has been improved about the same concentration level is produced. Although not illustrated, at the temperature of 60 degrees C, it was found out that it is twice [ at the time of 25 degrees C ] the rate of oxidation of TMM of this.

In addition to the experiment of the half cell shown in drawing 16 and 17, the experiment of a total fuel cell was also made at the \*\* sake which verifies the effectiveness of TMM in a fuel cell. Direct oxidation of TMM in a fuel cell was performed by the liquid supply mold fuel cell of the type mentioned above by drawing 1 and 2. Therefore, the solid-state poly membrane (Nafion 117 (trademark)) of proton conductivity was used for this fuel cell as an electrolyte. The membrane electrode assembly of this fuel cell contains the catalyst bed (4 mg/cm<sup>2</sup>) of the platinum-ruthenium which is not supported, and the platinum electrode with which a gaseous diffusion type is not supported in order to decrease oxygen. This fuel cell used the solution of 2M of TMM for the fuel oxidation side, and used the oxygen of 20psi(s) for the cathode side.

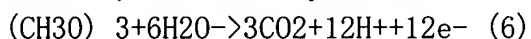
The same with being related with DMM, analysis of the oxidation product of TMM shows only the methanol and it is considered that a methanol is the intermediate product in the oxidation from which TMM becomes a carbon dioxide and water which may exist. Since a methanol finally oxidizes in a carbon dioxide and water, for the fuel cell in which a methanol and coexistence are possible, existence of the methanol as an intermediate product is not concerns.

The current-voltage characteristic of the liquid supply mold direct oxidation fuel cell mentioned above is shown in drawing 18 about both TMM and a methanol. The current density in mA/cm<sup>2</sup> is given in accordance with a shaft 620, and cell voltage is given in accordance with the shaft 622. The curve 624 shows cell voltage as a function of current density about TMM of the concentration of 1M. The curve 626 shows the same thing about the methanol of the concentration of 1M. The measurement shown in drawing 18 was obtained at 65 degrees C. Although not illustrated, at TMM, cell voltage amounts to 0.52V by 300 mA/cm<sup>2</sup> at 90 degrees C, and this is a high value rather than it is obtained with a methanol.

Therefore, it was found out like DMM from measurement of a half cell and all cells that TMM can be oxidized at a very high rate. Moreover, like DMM, it is avirulent, and TMM is the liquid of low vapor pressure, it permits easy handling and can compound it from natural gas (methane) by the usual approach.



Trioxane as a fuel for a liquid supply mold fuel cell Drawing 19 -21 show the result of the experiment made as a fuel to an organic direct liquid supply mold fuel cell using the trioxane. As mentioned above about DMM and TMM, on the occasion of use, water was mixed even with the concentration of the range of Abbreviation 0.1-2M, and the trioxane was supplied to the fuel cell. Probably, other concentration will be effective. The fuel cell may include one or the amelioration beyond it which the thing of the usual design may be used for and was mentioned above. In a fuel cell, electric oxidation of the trioxane is carried out with the anode of a cell. The electrochemical oxidation of a trioxane is shown by the next operation.



The experiments which verify electric oxidation of a trioxane are the cell equipped with the temperature control shown in drawing 10 , and the same half cell, and were made using the Pt-Sn electrode with 0.5M-2, and the sulfuric-acid electrolyte of 0M containing C-8 acid of 0.01M. The experimental result of these half cells is shown in drawing 19 and 20. Drawing 19 gives the galvanostatic polarization curve about the trioxane of the concentration from which some of Pt-Sn electrodes mentioned above differ. This Pt-Sn electrode is Vulcan which is a gaseous diffusion type thing and is obtained from Etec of Massachusetts and the Framingham whereabouts, and Inc. It consists of all noble metals of 0.5 mg/cm<sup>2</sup> supported on XC-72. In drawing 19 , the current density in mA/cm<sup>2</sup> is given in accordance with a shaft 700, and polarization (it saw with the potential to NHE) is given in accordance with the shaft 702. Curves 704, 706, 708, and 710 show 0.1M, 0.5M, 1M, and polarization about the trioxane of concentration that becomes 2M, respectively. Drawing 19 shows that polarization improved in higher concentration level is attained. All the measurement results shown in drawing 19 were obtained at 55 degrees C.

Therefore, about a trioxane, the increasing fuel concentration produces the result of increase of an oxidation rate. Moreover, the current density which reaches 100 mA/cm<sup>2</sup> is obtained in potential called 0.4V to NHE so that drawing 19 may show. This engine performance is equal to the engine performance attained with formaldehyde. Although not illustrated, research of cyclic voltammetry decided that the mechanism of oxidization of a trioxane did not include the decomposition to the formaldehyde before electric oxidization.

Moreover, increase of electrolytic acid concentration and producing the result of increase of an electric oxidation rate were also found out. Drawing 20 shows polarization in four different electrolytic

concentration and two different temperature. In drawing 20 , the current density in mA/cm<sup>2</sup> is given in accordance with a shaft 712, and polarization (with potential to NHE) is given in accordance with the shaft 714. The curve 716 shows polarization about the electrolytic concentration of 0.5M in a room temperature. The curve 720 shows polarization about the electrolytic concentration of 1M in 65 degrees C. The curve 722 shows polarization about the electrolytic concentration of 2M in 65 degrees C to the last. About all of curves 716-722, the concentration of a trioxane was 2M.

The curve of drawing 20 was obtained using the Pt-Sn electrode in the sulfuric-acid electrolyte containing C-8 acid of 0.01M. Improved polarization will be attained, if higher concentration is used at higher temperature so that it may understand, if it sees. Therefore, since Nafion (trademark) showed acidity equivalent to the sulfuric acid of 10M, when using Nafion (trademark) as an electrolyte, it was expected that an electric, very high oxidation rate is expectable.

In addition to the experiment of the half cell shown in drawing 19 and 20, the experiment of a total fuel cell was also made at the \*\* sake which verifies the effectiveness of the trioxane in a fuel cell. Direct oxidation of the trioxane in a fuel cell was performed by the liquid supply mold fuel cell of the type mentioned above by drawing 1 and 2. Therefore, the solid-state poly membrane (Nafion 117 (trademark)) of proton conductivity was used for this fuel cell as an electrolyte. This fuel cell used the solution of 1M of a trioxane for the fuel oxidation side, and used the oxygen of 20psi(s) for the cathode side.

The same with being related with DMM and TMM, analysis of the oxidation product of a trioxane shows only the methanol and it is considered that a methanol is the intermediate product in the oxidation from which TMM becomes a carbon dioxide and water which may exist. Since a methanol finally oxidizes in a carbon dioxide and water, for the fuel cell in which a methanol and coexistence are possible, existence of the methanol as an intermediate product is not concerns.

The current-voltage characteristic of the liquid supply mold direct oxidation fuel cell mentioned above is shown in drawing 21 about the trioxane. The current density in mA/cm<sup>2</sup> is given in accordance with a shaft 724, and cell voltage is given in accordance with the shaft 726. The curve 728 shows cell voltage as a function of current density about the trioxane of the concentration of 1M. The measurement shown in drawing 21 was obtained at 60 degrees C. The engine performance shown in drawing 21 will improve considerably by using a platinum-tin electrode rather than a Pt-Ru electrode.

Measurement (measurement of crossover) (illustration abbreviation) of the migration in a trioxane / oxygen fuel cell suggests that passing speed (rate of crossover) is at least 5 times as low as the thing in a methanol fuel cell. Since migration affects the effectiveness and the engine performance of a fuel cell as mentioned above, the passing speed which decreased is very desirable.

Therefore, it was found out like DMM and TMM from measurement of a half cell and all cells that a trioxane can be oxidized at a very high rate. Conclusion The various amelioration to the liquid supply mold fuel cell which includes the set of three new fuels in the additive list for improving an approach having been improved for assembling the improved electrolyte and electrode structure, and an electrode and the fuel engine performance was explained. These various amelioration may be carried out separately, and most may be together put in order to attain the still higher engine performance. However, it is expected that it is effective to use C-8 acid as an additive to the fuel mentioned above only about the fuel cell which adopted an acid electrolyte like a sulfuric acid, and if adopted using the fuel cell which consisted of proton exchange film, it should care about that it may not be effective. The approach, example, and experimental result which were indicated here are mere illustration and explanation of this invention, and should not be interpreted as what limits the range of this invention.

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

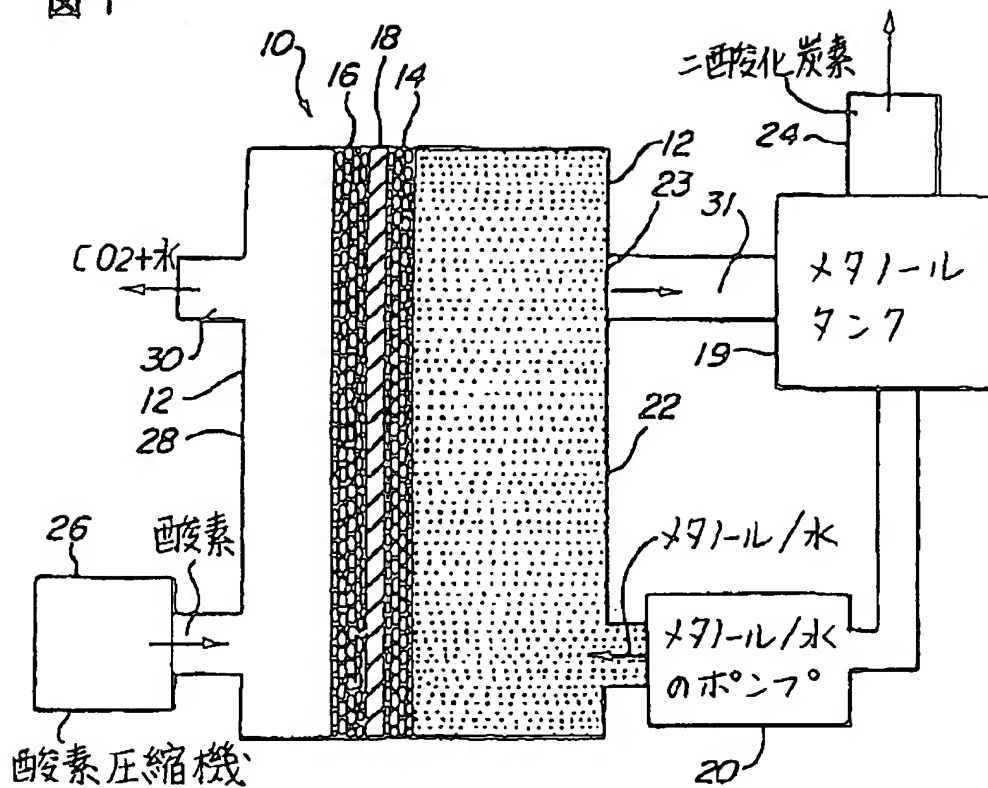
---

DRAWINGS

---

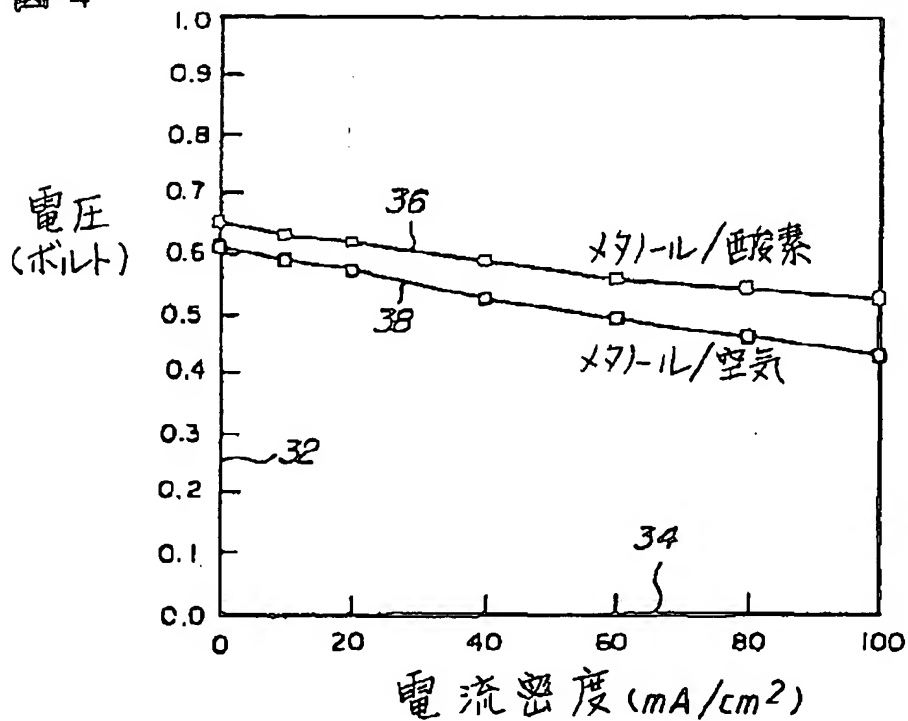
[Drawing 1]

図 1

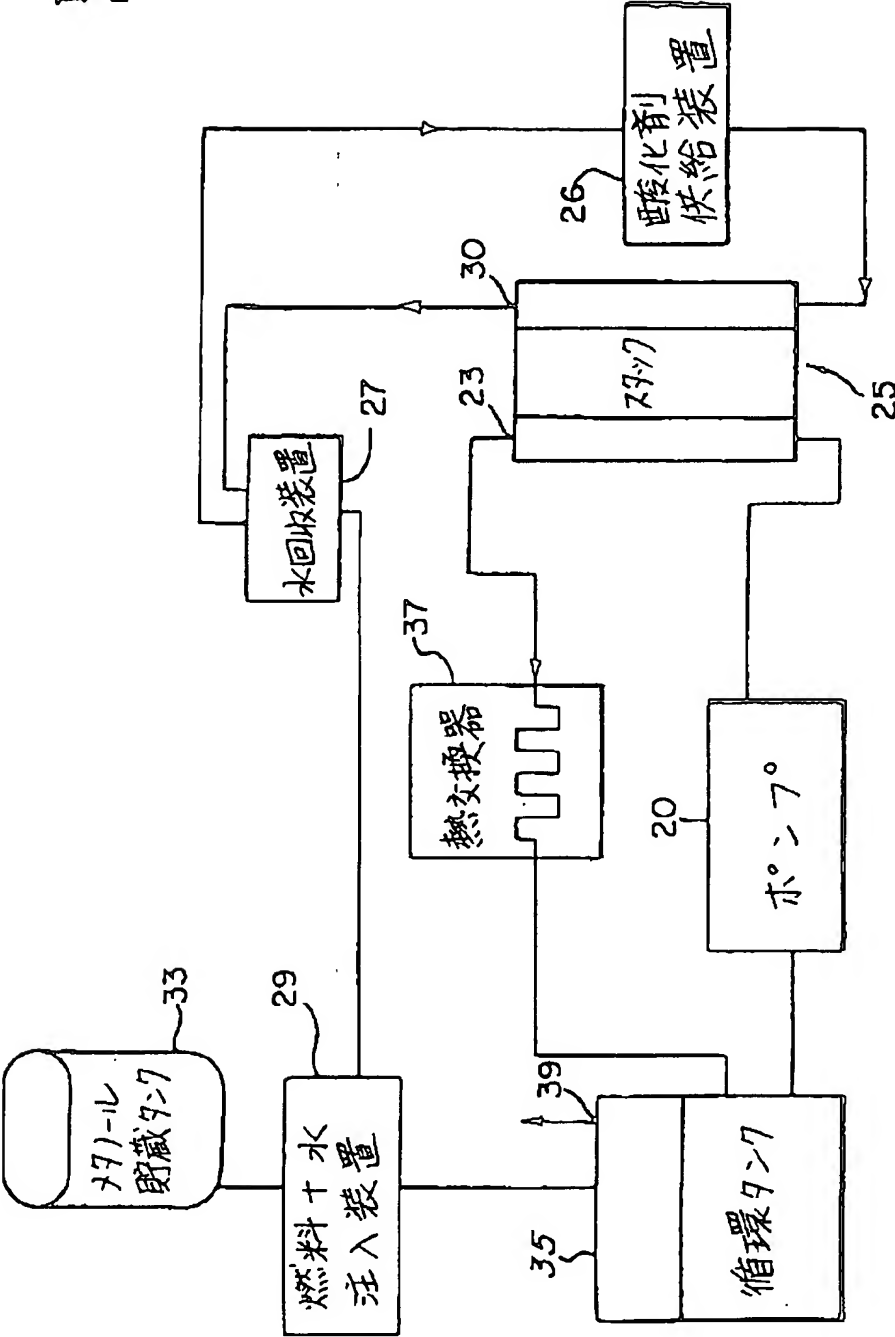


[Drawing 4]

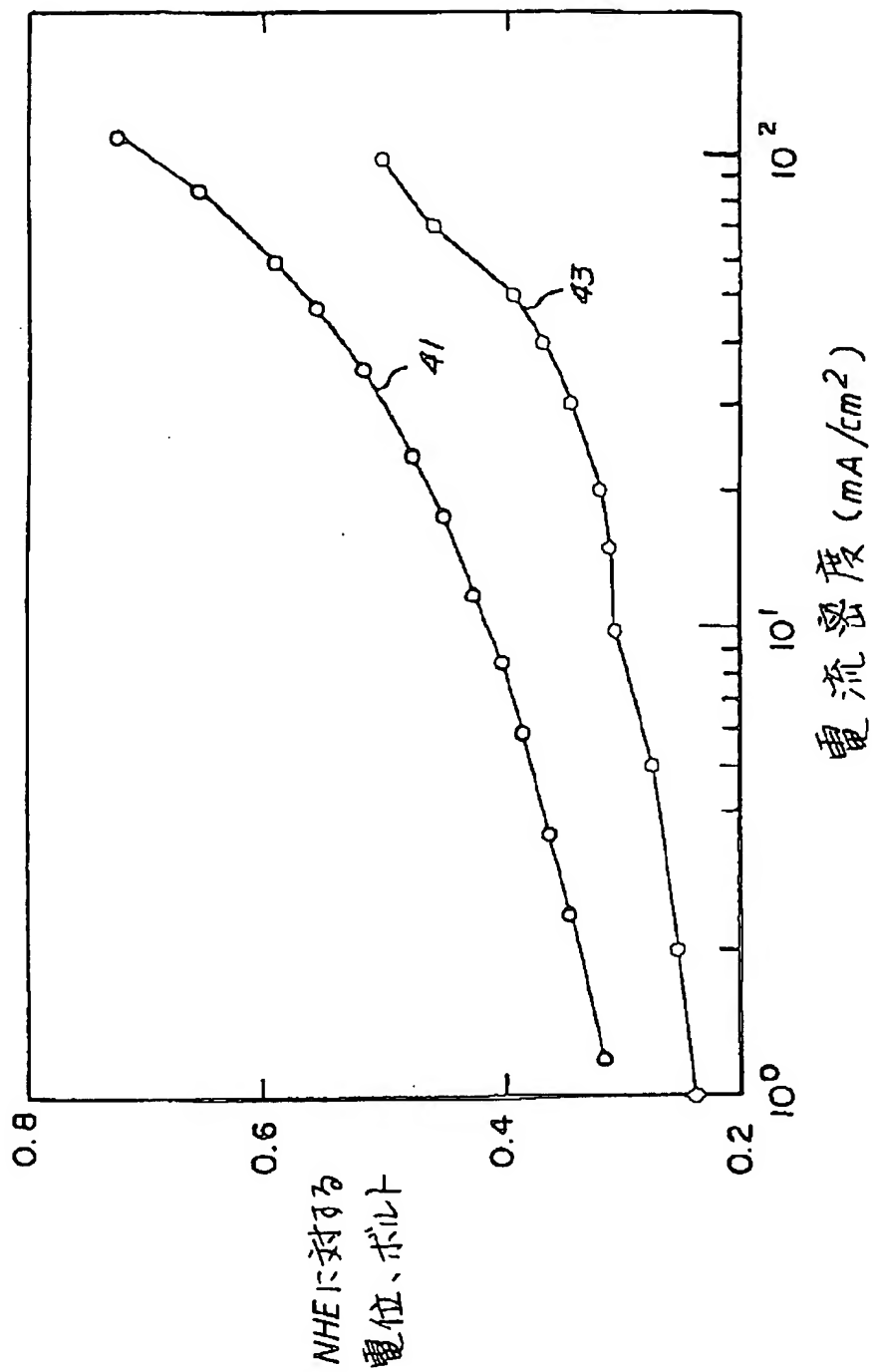
図 4



[Drawing 2]  
図 2

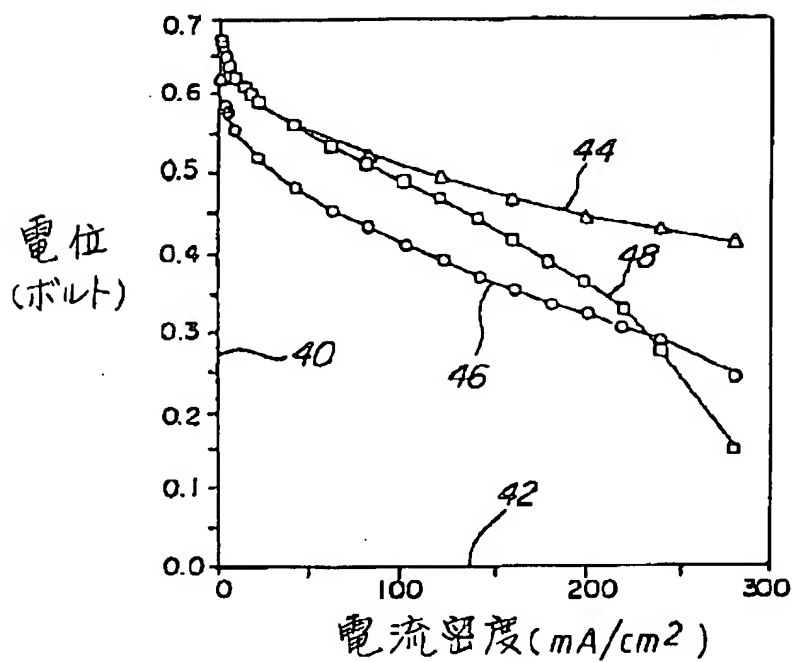


[Drawing 3]



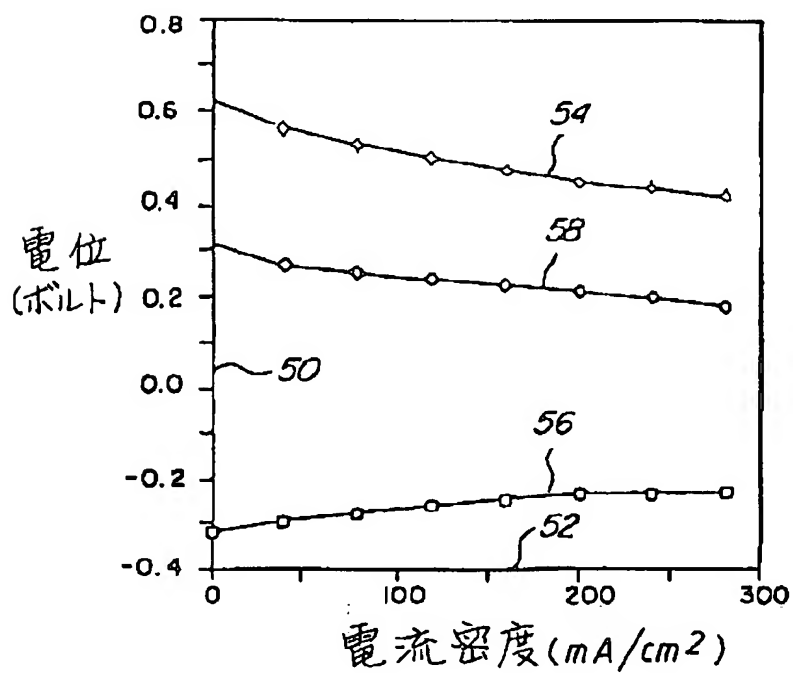
[Drawing 5]

図 5



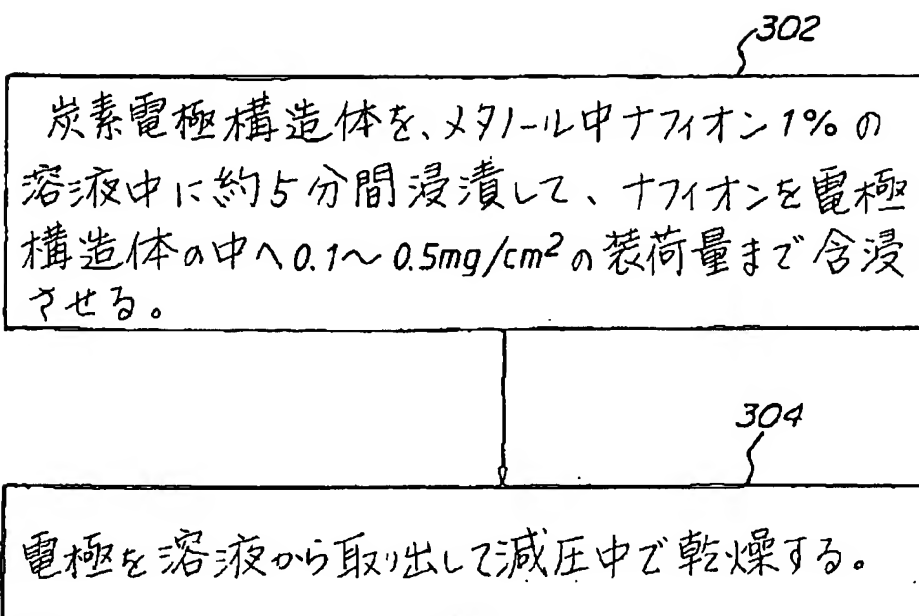
[Drawing 6]

図 6



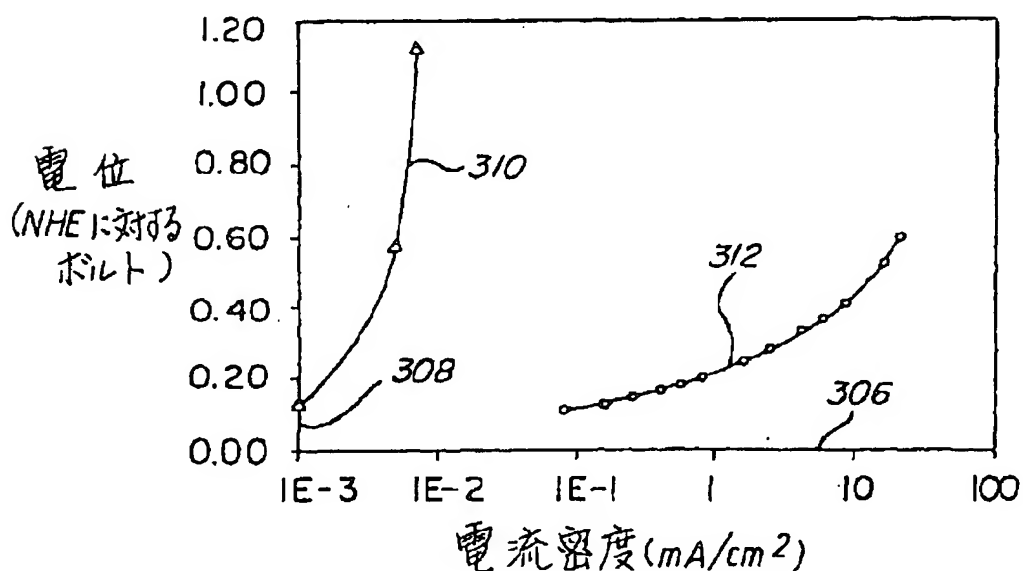
[Drawing 7]

図 7



[Drawing 8]

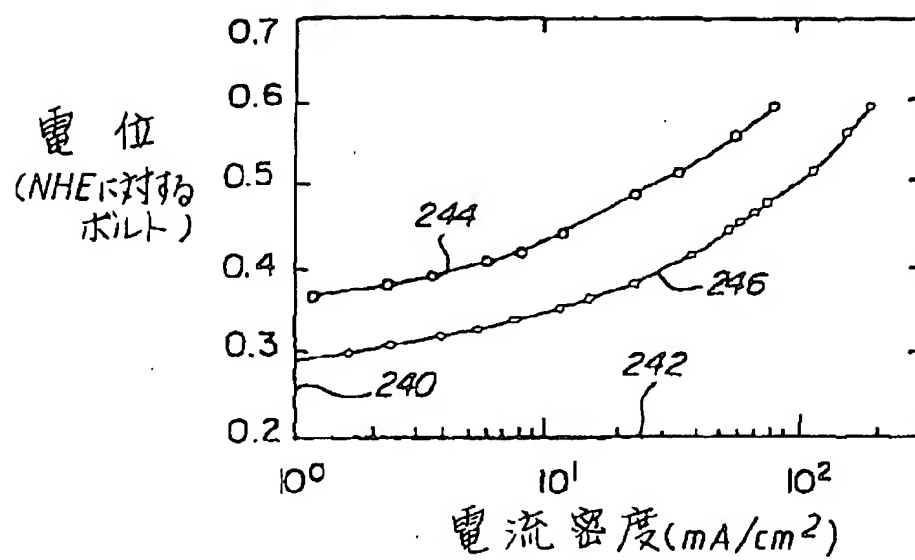
図 8



[Drawing 11]

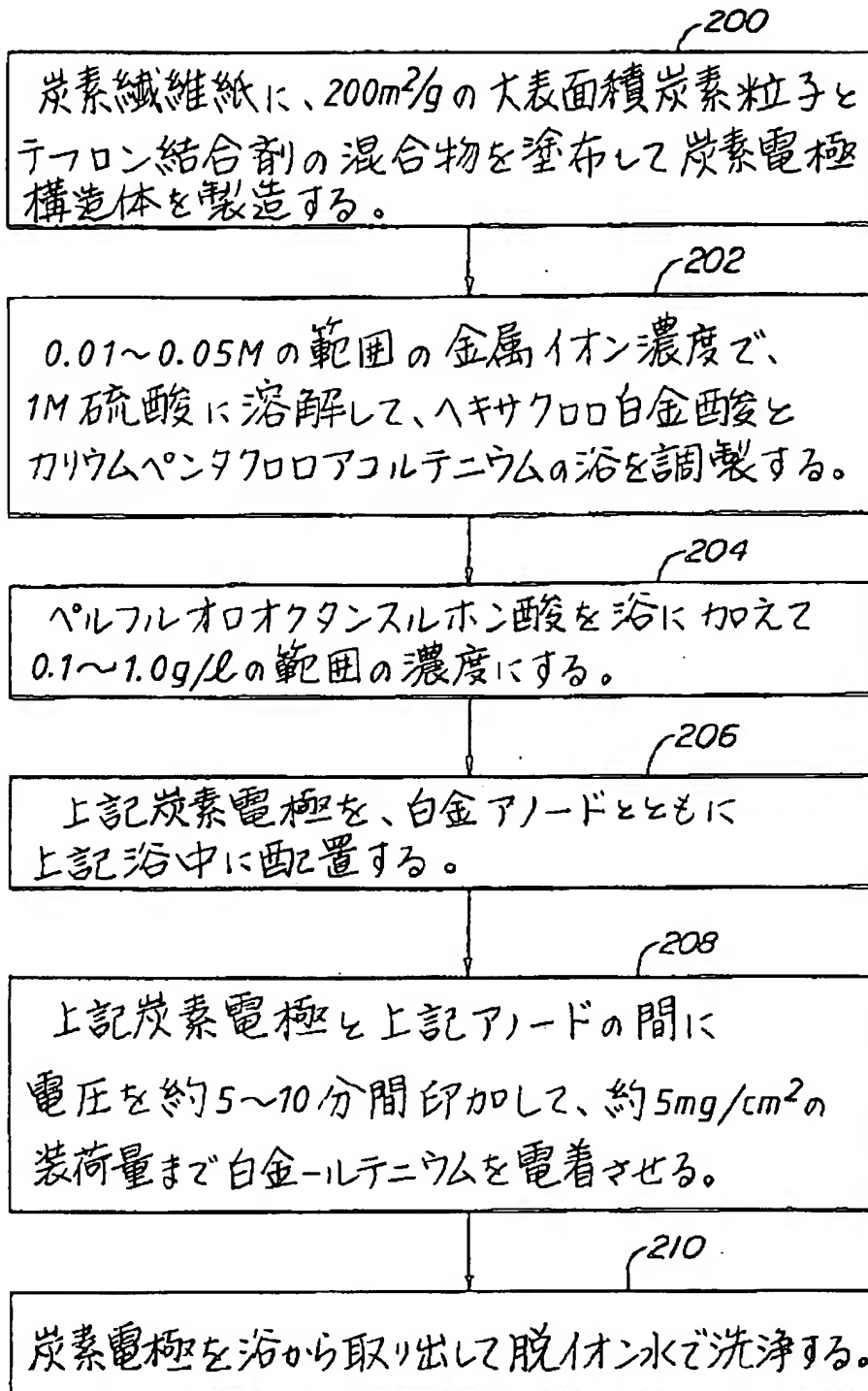


図 11



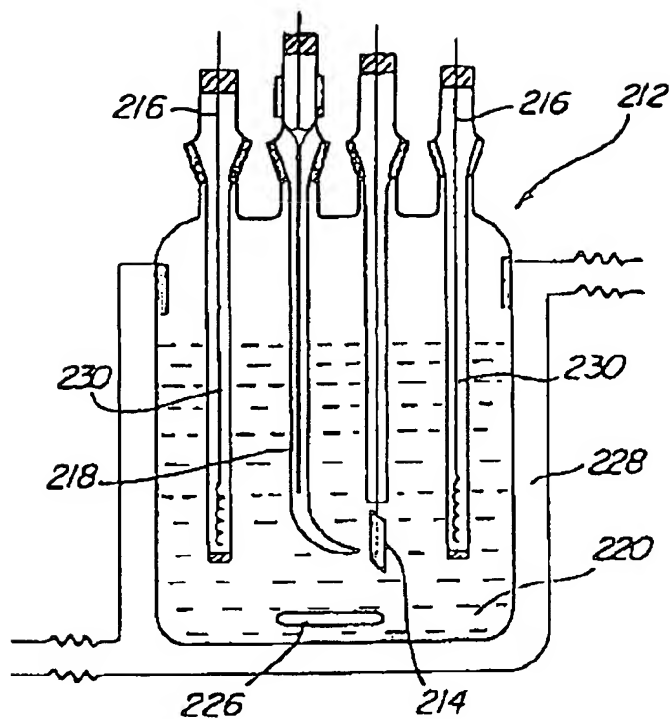
[Drawing 9]

図 9



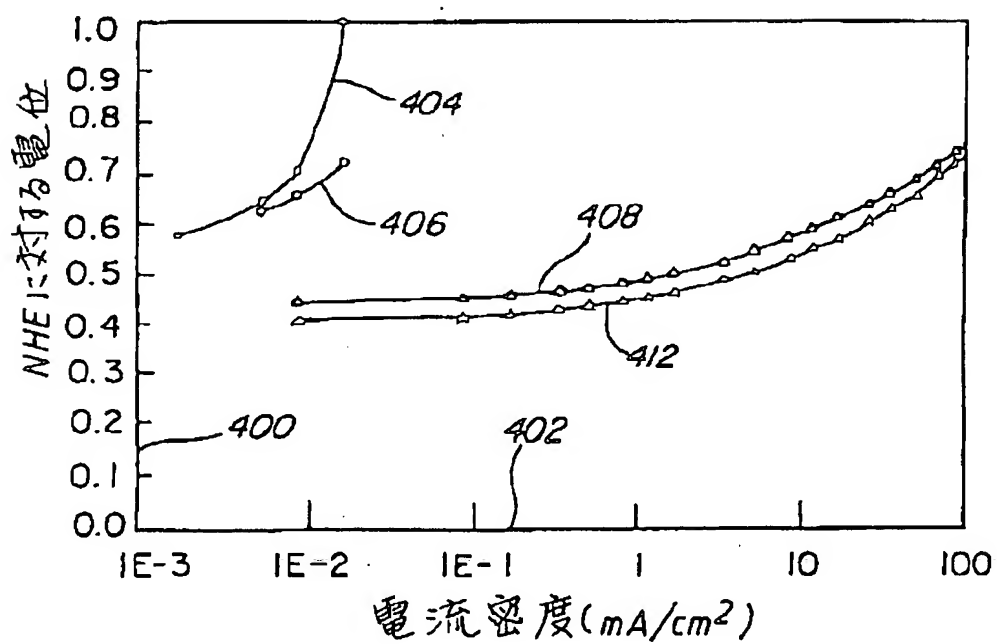
[Drawing 10]

図 10



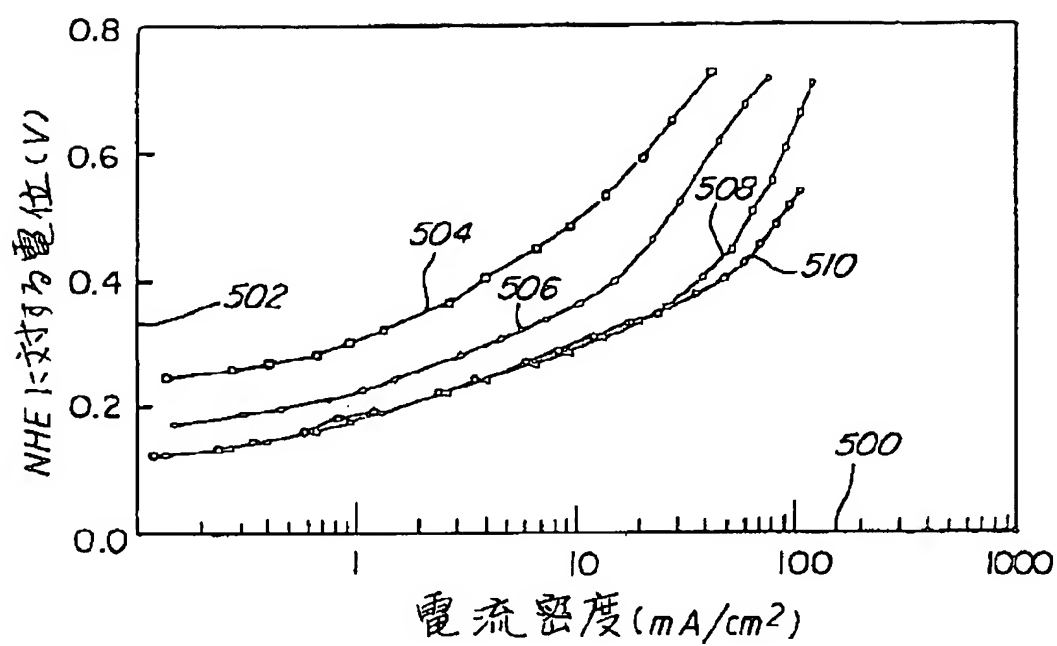
[Drawing 12]

図 12



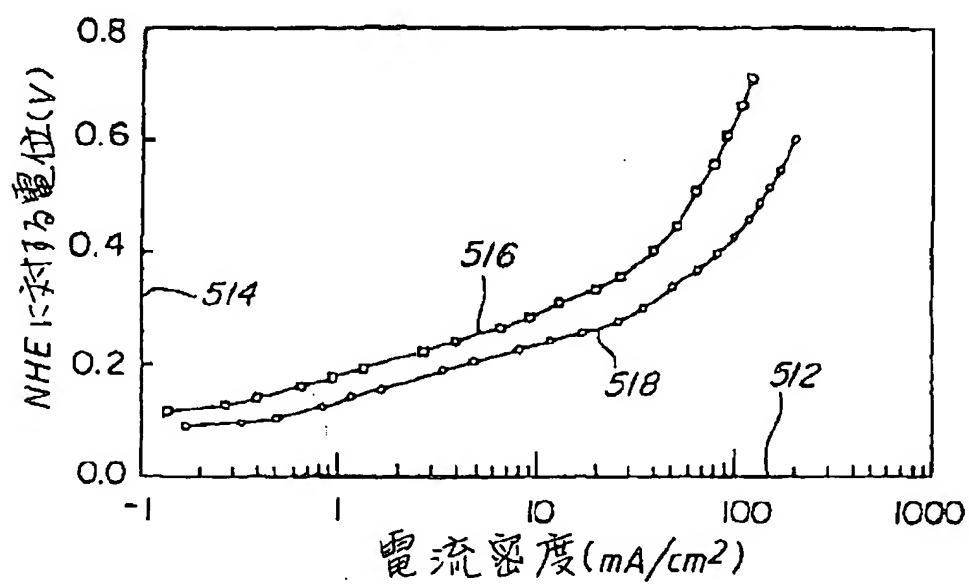
[Drawing 13]

図 13



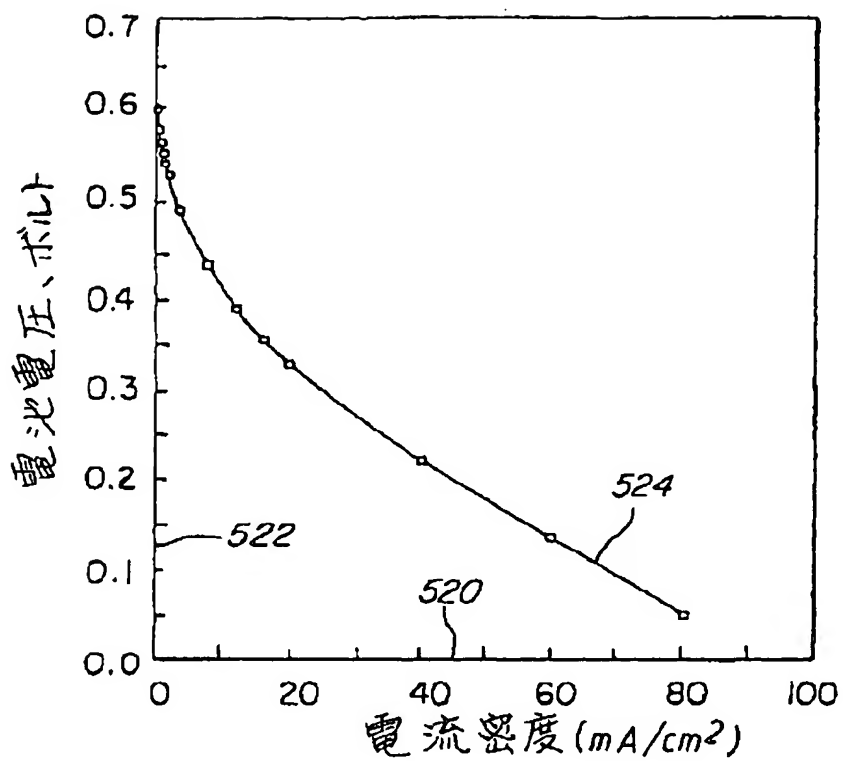
[Drawing 14]

図 14



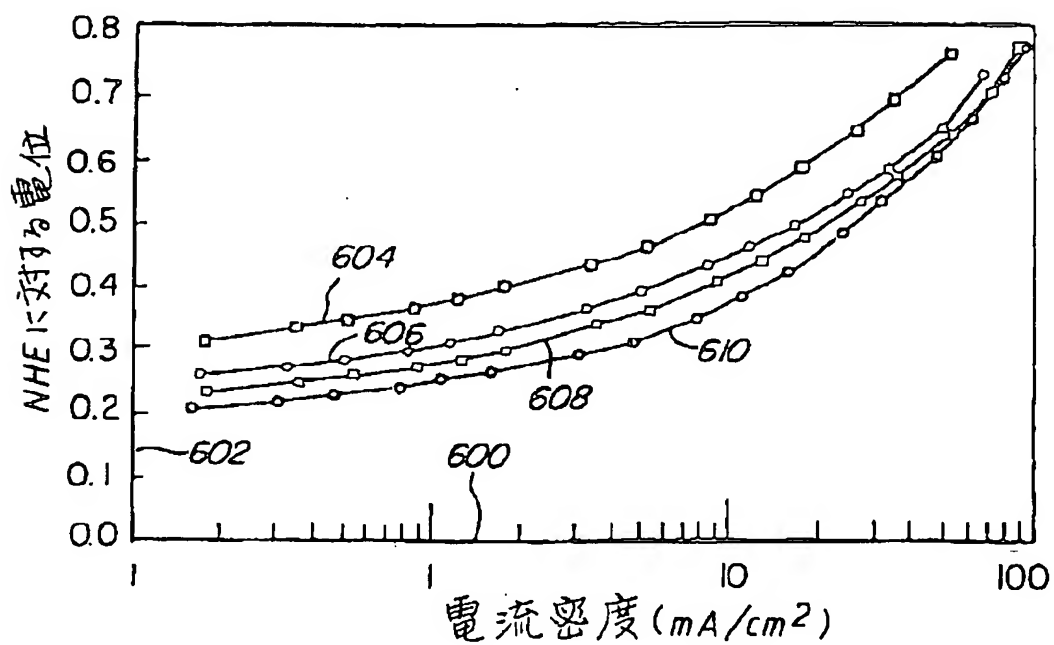
[Drawing 15]

図 15



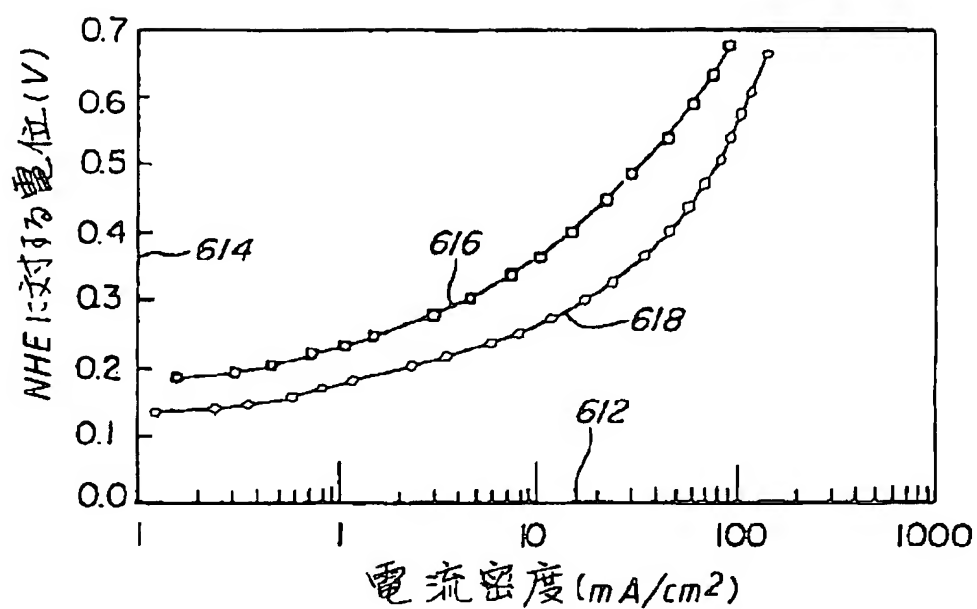
[Drawing 16]

図 16



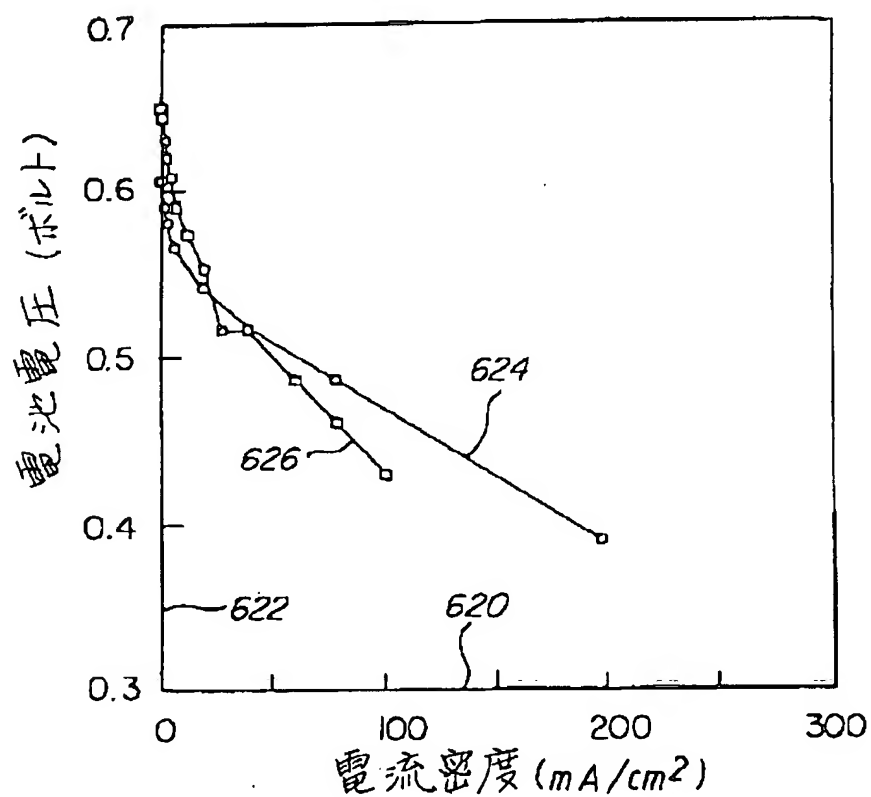
[Drawing 17]

17



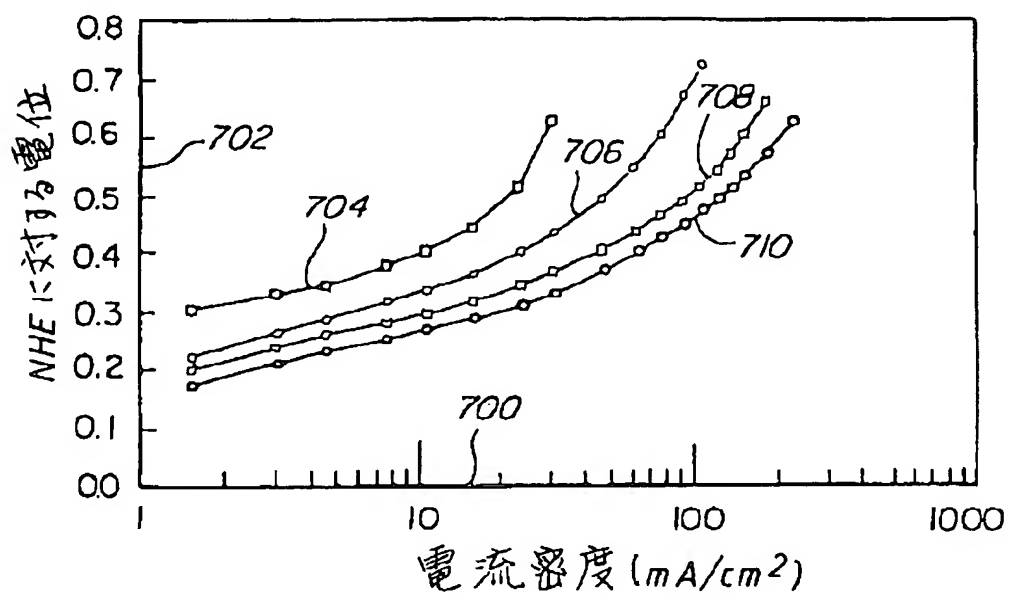
[Drawing 18]

18



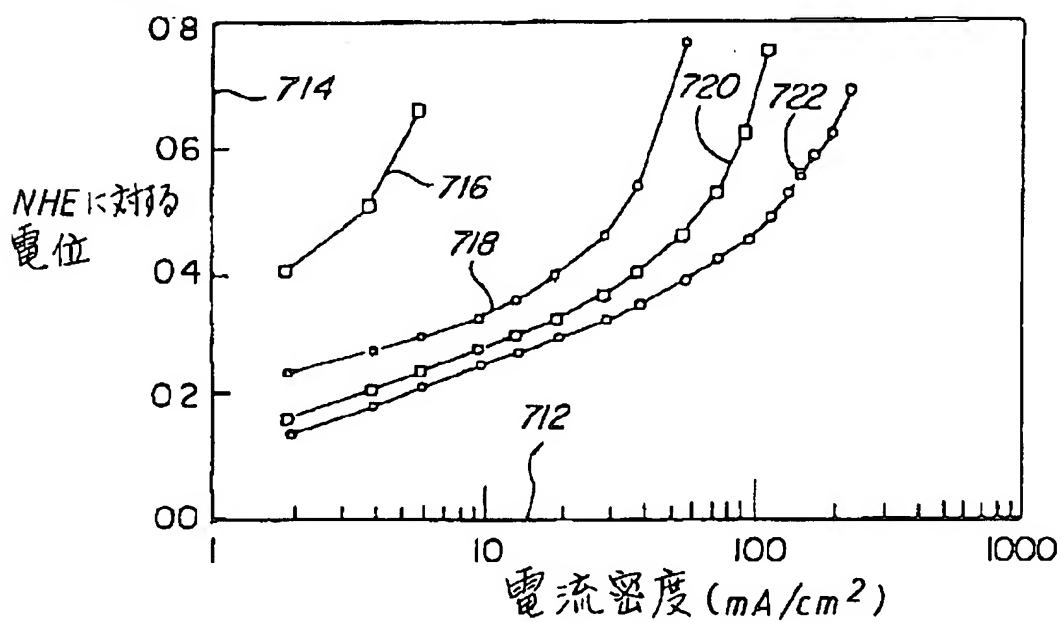
[Drawing 19]

図 19



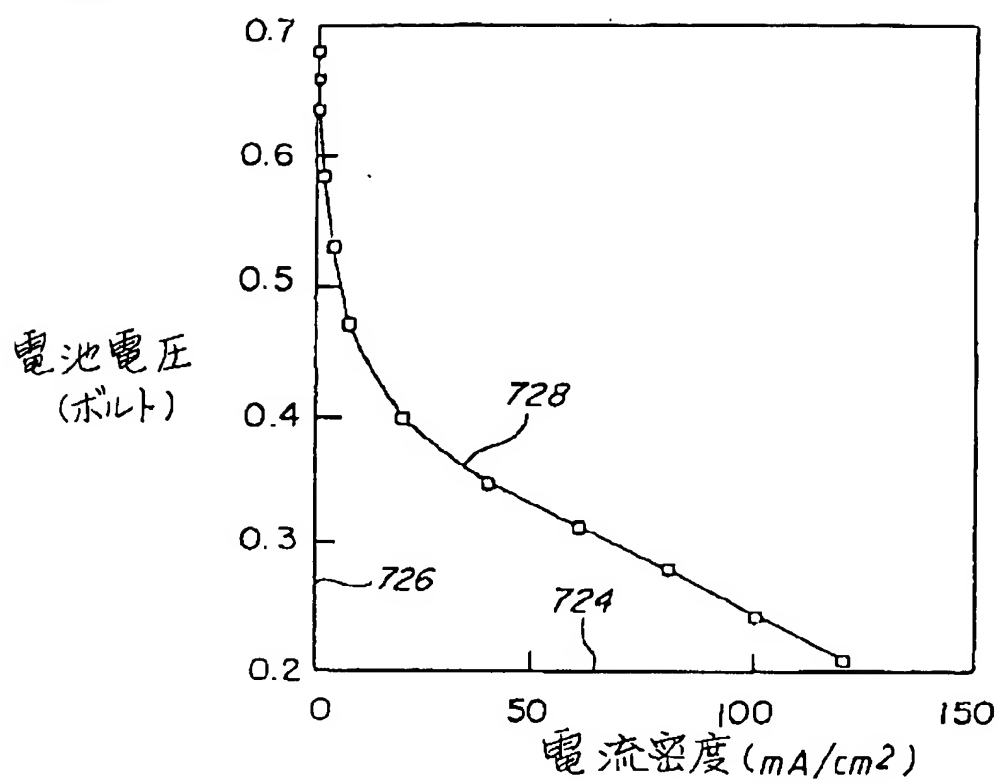
[Drawing 20]

図 20



[Drawing 21]

図 21



[Translation done.]